

С. Л. КУРИЛИН

# ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОМОНТАЖНЫХ РАБОТ

ЧАСТЬ 1

## ПРОВОДНИКОВЫЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4,002  
**2He**  
0  
гелий

10,811 <b>5B</b> 3 2 1-1-5 бор	12,011 <b>6C</b> 4 4 0 3...-3 углерод**	14,007 <b>7N</b> 5 3 4...-2-3 азот	15,999 <b>8O</b> -2 2...-1 кислород	18,998 <b>9F</b> -1 0 фтор	20,180 <b>10Ne</b> 0 неон
26,982 <b>13Al</b> 3 2 1-1-2 алюминий	28,086 <b>14Si</b> 4 3...-3-4 кремний*	30,974 <b>15P</b> 5 4 3 2 1-2-3 фосфор**	32,066 <b>16S</b> 6 4 2 5...-1-2 сера	35,453 <b>17Cl</b> -1 7 5 3 6... 0 хлор	39,948 <b>18Ar</b> 0 аргон

55,845 <b>26Fe</b> 3 2 7...-2-4 железо	58,933 <b>27Co</b> 3 2 5...-1-1-3 кобальт	58,693 <b>28Ni</b> 2 4...-2 никель	63,546 <b>29Cu</b> 2 4 3 1 0-2 медь	65,382 <b>30Zn</b> 2 1 0-2 цинк	69,723 <b>31Ga</b> 3 2 1-1-3-4-5 галлий	72,610 <b>32Ge</b> 4 3 2 1...-3-4 германий*	74,922 <b>33As</b> 5 4 3 2 1-1-2-3 мышьяк	78,960 <b>34Se</b> 6 4 2 5...-1-2 селен	79,904 <b>35Br</b> -1 7 5 4 3 1 0 бром	83,798 <b>36Kr</b> 0 2 1 криптон
101,07 <b>44Ru</b> 0 8...-1-2-4 рутений	102,905 <b>45Rh</b> 0 5...-1-1-3 родий	106,42 <b>46Pd</b> 0 4 3 2 1 палладий	107,868 <b>47Ag</b> 1 3 2 0-1-2 серебро	112,411 <b>48Cd</b> 2 1-2 кадмий	114,818 <b>49In</b> 3 2 1-1-2-5 индий	118,710 <b>50Sn</b> 4 3 2 1-1-2-3-4 олово**	121,760 <b>51Sb</b> 5 4 3 2 1-1-2-3 сурьма	127,60 <b>52Te</b> 6 4 2 5...-1-2 теллур	126,904 <b>53I</b> -1 7 6 5 4 3 1 0 йод**	131,293 <b>54Xe</b> 0 8 6 4 2 1 ксенон
190,235 <b>76Os</b> 0 4 8...-2-4 осмий	192,217 <b>77Ir</b> 0 4 3 9...-1-3 иридий	195,078 <b>78Pt</b> 0 4 2 6...-2 платина	196,966 <b>79Au</b> 0 3 1 5 2-1-2-3 золото	200,592 <b>80Hg</b> 2 1 0-2 ртуть	204,383 <b>81Tl</b> 3 2 1-1-2-5 таллий	207,20 <b>82Pb</b> 4 2 3...-2-4 свинец	208,980 <b>83Bi</b> 3 5...-1-1-2-3 висмут	208,982 <b>84Po</b> 4 2 6 5-2 полоний	[210] <b>85At</b> -1 1 7 5 3 астат	[222] <b>86Rn</b> 0 8 6 4 2 радон

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ  
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра электротехники

С. Л. КУРИЛИН

# ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОМОНТАЖНЫХ РАБОТ

Часть 1

ПРОВОДНИКОВЫЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ

*Одобрено методической комиссией  
электротехнического факультета  
в качестве учебно-методического пособия*

Гомель 2021

УДК 621.3(075.8)  
ББК 31.2  
К93

Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.

Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.

Рецензенты: кафедра физики и энергоэффективных технологий (и. о. зав. кафедрой – канд. техн. наук *А. Н. Пехома*); доцент кафедры транспортно-технологических машин и оборудования канд. техн. наук, доцент *А. Н. Попов* (БелГУТ).

### **Курилин, С. Л.**

К93 Электротехнические материалы и технология электромонтажных работ : учеб.-метод. пособие. В 3 ч. Ч. 1. Проводниковые и полупроводниковые материалы / С. Л. Курилин ; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2021. – 98 с. – Цифровое электр. изд. – Загл. с тит. экрана. – Электр. текст. дан. – 2,12 Мб. – Систем. треб. : Adobe Reader.  
ISBN 978-985-891-021-1 (ч. 1)

Приведены общие сведения о строении и физических свойствах электротехнических материалов; описаны проводниковые и полупроводниковые материалы, их применение в электротехнике и электронике.

Предназначено для студентов электротехнического факультета специальности 1-37 02 04 «Автоматика, телемеханика и связь на железнодорожном транспорте».

**УДК 621.3(075.8)**

Редактор *Я. В. Войтеховская*. Технический редактор *В. Н. Кучерова*.

Подписано в печать 27.08.2021 г. Уч.-изд. л. 5,08. Зак. № 2118.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский государственный университет транспорта.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/361 от 13.06.2014, № 2/104 от 01.04.2014, № 3/1583 от 14.11.2017.  
Ул. Кирова, 34, 246653, Гомель

**ISBN 978-985-891-021-1 (ч. 1)**  
**ISBN 978-985-891-020-4**

© Курилин С. Л., 2021  
© Оформление. БелГУТ, 2021

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	6
1.1 Заселение электронами оболочек атомов и свойства химических элементов.....	8
1.2 Зависимость электропроводности вещества от вида химических связей между его атомами.....	16
1.3 Конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов.....	19
1.4 Влияние структуры материала на его свойства.....	20
2 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.....	24
2.1 Классическая и волновая модели электропроводности металлов.....	25
2.2 Влияние температуры металла на его электропроводность.....	27
2.3 Влияние примесей и других структурных дефектов на электропроводность металлов.....	29
2.4 Металлы высокой электропроводности широкого применения.....	30
2.5 Различные металлы и их применение.....	36
2.6 Повышение сопротивления проводников на высоких частотах (скин- эффект).....	43
2.7 Применение тонких металлических плёнок.....	45
2.8 Электропроводность металлических сплавов.....	47
2.9 Сплавы высокого сопротивления.....	49
2.10 Контактная разность потенциалов и термоЭДС.....	51
2.11 Сплавы различного назначения.....	53
2.12 Сверхпроводниковые материалы.....	55
2.13 Неметаллические токопроводящие материалы.....	58
2.14 Материалы для нанопроводов.....	61
3 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.....	64
3.1 Свойства и применение собственных полупроводников.....	66
3.2 Примесные полупроводники и применение <i>p-n</i> -перехода.....	73

3.3	Получение и применение германия .....	79
3.4	Получение и применение кремния .....	82
3.5	Получение и применение графенов .....	86
3.6	Получение и применение карбида кремния .....	87
3.7	Получение и применение сплавов Si+Ge и Si+Ge+C .....	88
3.8	Применение полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ .....	89
3.9	Применение халькогенидов и оксидов .....	91
3.10	Органические полупроводники .....	93
3.11	Магнитные полупроводниковые материалы .....	93
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	96
	ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	97
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	98

## ВВЕДЕНИЕ

Лекционный курс «Электротехнические материалы и технология электромонтажных работ» является первой специальной дисциплиной для студентов электротехнической специальности 1-37 02 04 «Автоматика, телемеханика и связь на железнодорожном транспорте». За более 200 лет развития электротехники и более 100 лет электроники мы научились использовать движение электричества для передачи и преобразования энергии, передачи и обработки информации, а также для изменения свойств вещества с помощью электротехнологических процессов. Постоянно появляются новые электрические и электронные устройства, характеристики существующих непрерывно улучшаются; применение новых материалов является одним из основных способов повышения производительности, надёжности и эффективности электрооборудования и электронной аппаратуры.

Инженер-электрик в области разработки и эксплуатации телекоммуникационных систем должен знать важнейшие свойства проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов, используемых как при изготовлении отдельных элементов и деталей, так и при соединении их между собой. Для долговременной и безаварийной эксплуатации электрооборудования и электронной аппаратуры необходимо также знать, как правильно проложить электрические линии, качественно выполнить электрические соединения и обеспечить надёжную изоляцию.

Пособие не претендует на роль справочника по электротехническим материалам и сборника технологических инструкций, главная его цель – адаптировать специальные знания в области материаловедения и технологий к уровню школьной подготовки студентов I курса, т. е. пересказать их в простой и доступной форме.

В первой части пособия приведены общие сведения о материалах и описаны проводниковые и полупроводниковые материалы.

# 1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Электротехническими называют материалы, применяемые в технике с учетом их свойств по отношению к воздействию на них электрических, магнитных и переменных электромагнитных полей.

По поведению **в электрическом поле** материалы подразделяют на проводники, полупроводники и диэлектрики.

**Проводниками** называют материалы, обеспечивающие прохождение электрического тока – электропроводность. Основным электрическим параметром проводников является **удельное объёмное электрическое сопротивление**  $\rho_v$  – это сопротивление куба с ребром 1 м при протекании тока от одной грани к противоположной, единица измерения Ом·м. Часто используют обратную величину – **удельную объёмную электропроводность**,  $\gamma_v = 1/\rho_v$ , единица измерения См/м (сименс на метр). Условно к проводникам относят материалы с удельным электрическим сопротивлением  $\rho_v < 10^{-5}$  Ом·м. Это металлы и сплавы, углеродные материалы, растворы (электролиты), расплавы, ионизированный газ (плазма), некоторые оксиды и другие химические соединения, а также композиционные материалы.

**Полупроводниками** называют материалы, электропроводностью которых можно управлять путём воздействия электрических и магнитных полей, света, температуры и других энергетических факторов. Удельное сопротивление полупроводников  $\rho_v$  находится в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^8$  Ом·м.

Полупроводниковые свойства проявляют двенадцать элементов из правой части таблицы Менделеева – В (бор), С (углерод), Si (кремний), Р (фосфор), S (сера), Ge (германий), As (мышьяк), Se (селен),  $\alpha$ -Sn (альфа-олово), Sb (сурьма), Te (теллур), I (йод), а также множество химических соединений, в том числе и органических.

**Диэлектрическими** называют материалы с  $\rho_v > 10^8$  Ом·м, которые практически не проводят электрический ток. Под действием электрического поля в них происходит **поляризация** – смещение связанных электрических зарядов. Способность вещества к поляризации характеризуется значением относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , которая показывает, во сколько раз вещество, поляризуясь, ослабляет внешнее электрическое поле по

сравнению с вакуумом; во столько же раз возрастает ёмкость конденсатора, если пространство между его обкладками заполнить веществом.

Диэлектрики, применяемые для целей электрической изоляции материалов, называют **пассивными**. Качество изоляции характеризуется пробивным напряжением, а также электрической прочностью, которая представляет собой отношение пробивного напряжения к толщине материала. Потери при работе изоляции в переменных полях характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , который показывает, какая часть от энергии, запасаемой при поляризации диэлектрика, выделяется в виде тепла. **Активными** называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять, и таким образом использовать их для электрических, электромеханических, электрооптических и других преобразований энергии, а также для запоминания и визуального представления информации.

Границы, устанавливаемые между классами материалов по значениям удельного электрического сопротивления, несколько условны; многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам, а некоторые проявляют свойство сверхпроводимости; у некоторых диэлектриков при сильном нагревании появляется значительная электропроводность.

По поведению **в магнитном поле** материалы подразделяют на сильномагнитные (магнитные) и слабомагнитные (немагнитные). Более подробная классификация рассматривает 5 групп веществ: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Основным магнитным параметром является относительная магнитная проницаемость  $\mu$ , которая показывает, во сколько раз вещество изменяет магнитное поле по сравнению с вакуумом (если  $\mu > 1$ , то усиливает, если  $\mu < 1$ , то ослабляет).

Металлические магнитные материалы проводят электрический ток. В переменных полях в них возникают вихревые токи, которые усиливаются с повышением частоты, поэтому частотный диапазон их использования ограничен устройствами постоянного тока, а также тока промышленной и звуковой частоты. Для использования в высокочастотных и сверхвысокочастотных (СВЧ) устройствах обработки и передачи информации применяют полупроводниковые и диэлектрические магнитные материалы, которые отличаются малой электропроводностью и малыми потерями энергии на перемещение и переполяризацию.

Электромагнитные свойства вещества определяются строением электронных оболочек атомов, из которых оно состоит.

## 1.1 Заселение электронами оболочек атомов и свойства химических элементов

Долгое время для образного представления атомов использовали планетарную модель. В ней электроны обращаются вокруг ядра по строго определённым круговым либо эллиптическим орбитам таким образом, что центробежные силы уравнивают силы электрического притяжения. Одновременно каждый электрон вращается вокруг собственной оси, т. е. имеет спин (англ. *spin* – вращение). Орбиты электронов, имеющих одинаковый уровень энергии, образуют электронные оболочки; в первой может поместиться 2 электрона, во второй – 8, в третьей – 18, в четвертой – 32. Планетарная модель хорошо сочетается с квантовыми представлениями об энергетическом состоянии атомов. Электрон внутри атома может иметь только строго определённые разрешённые значения энергии, промежуточные энергетические состояния для него запрещены. При получении определённой порции энергии электрон переходит на более высокую разрешённую орбиту, этот процесс называют возбуждением. Возвращаясь на исходную орбиту, электрон отдаёт строго определённую порцию энергии, называемую **квантом**. Эта энергия либо испускается в виде **фотона** определённого цвета, либо передаётся атомам (ионам, молекулам) кристаллического тела в виде кванта упругих колебаний – **фонона** – определённой частоты. В результате спектр излучения нагретых атомов каждого химического элемента содержит определённый набор линий, это используют при анализе химического состава вещества.

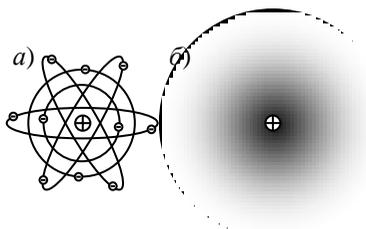


Рисунок 1.1 – Условное изображение оболочки атома: планетарная (а) и вероятностная (б) модели

Наглядным представлением планетарной модели является система круговых и эллиптических орбит, окружающих атомное ядро (рисунок 1.1, а). Это изображение стало эмблемой атомного века.

Наглядным представлением вероятностной модели является система круговых и эллиптических орбит, окружающих атомное ядро (рисунок 1.1, б). Это изображение стало эмблемой атомного века.

В процессе осознания природы электрона обнаружено, что он имеет двойственный корпускулярно-волновой характер, и в некоторых случаях проявляет себя как частица, а в некоторых – как электромагнитная волна. Движущийся электрон не имеет чётких границ и распределён в пространстве, ему соответствует так называемая волна вероятности, для которой квадрат модуля смещения пропорционален плотности вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства. В настоящее время атом условно изображают в виде ядра, окружённого облаком вероятности присутствия электронов ([рисунком 1.1, б](#)). Однако такая «туманная» модель не подчёркивает ни квантового характера изменения энергетического состояния атома, ни различия в свойствах химических элементов, поэтому мы будем продолжать пользоваться понятием электронных оболочек, представляя их как условные поверхности максимальной вероятности присутствия электронов, имеющих одинаковый уровень энергии.

Периодическая система химических элементов Дмитрия Ивановича Менделеева является иллюстрацией процесса заселения электронных оболочек по мере увеличения заряда ядра и количества электронов. Современный вариант таблицы представлен в [приложении А](#). Она соответствует длинному варианту (длиннопериодной форме), утверждённому Международным союзом теоретической и прикладной химии (*IUPAC*) в качестве основного.

Раскраска групп и семейств в таблице также соответствует рекомендациям ИЮПАК, однако она несколько усовершенствована. Способом заливки фона различными цветами обозначены слева направо: щелочные металлы (фиолетовый); щелочноземельные металлы (синий); переходные металлы (голубой); постпереходные металлы (зелёный); полуметаллы или металлоиды (жёлто-зелёный); другие неметаллы (жёлтый); галогены (оранжевый); благородные газы (красный). Внизу показаны лантаниды (светло-бирюзовый) и актиноиды (бирюзовый). Такая раскраска позволяет глубже понять связь химических свойств элементов с их положением в Периодической системе и строением электронных оболочек. Изменение раскраски слева-направо соответствует цветам спектра от фиолетового до красного, что позволило сделать её доступной для восприятия даже людям с нарушениями цветового зрения (дальтоникам), количество которых составляет 8–9 % населения. Для

обозначения радиоактивности использован серый цвет букв и символов.

Информация по каждому элементу: атомная масса; электроотрицательность по Полингу; номер, символ, характерные и возможные степени окисления, русское название. Для электроотрицательности использована таблица из англоязычной Википедии. Это самая свежая информация, которая регулярно проверяется и подновляется ведущими мировыми специалистами. Однако эта таблица не содержит информации по гелию, неону, аргону. Эта информация восполнена из таблицы русскоязычной Википедии. Степени окисления приведены в соответствии с англоязычной Википедией в порядке убывания, за исключением некоторых случаев, когда требовалось подчеркнуть характерные отрицательные; например хлор: **-17536**...0. Здесь большие жирные цифры показывают характерные, а остальные – возможные степени окисления.

Атом водорода  ${}^1\text{H}$  имеет один электрон, который не в состоянии окружить протон одновременно со всех сторон, поэтому атом водорода активно стремится объединиться с другим атомом (водорода или иного элемента), также имеющим неполную оболочку. При объединении получается общая оболочка, так образуются молекулы. У гелия  ${}^2\text{He}$  два электрона, его оболочка полностью завершена и он не проявляет никакой активности. Гелий существует только в атомарном виде и возглавляет группу благородных газов. Он конденсируется только при 4,2 К, а затвердевает при 0,5 К; в жидком гелии атомы так слабо связаны между собой, что он обладает сверхтекучестью. Незаполненная оболочка атома  ${}^1\text{H}$  побуждает водород к химическим связям, а заполненная оболочка атома гелия  ${}^2\text{He}$  обеспечивает ему инертность.

Атом лития  ${}^3\text{Li}$  имеет три электрона, два из которых образуют первую оболочку, а третий находится на втором, более высоком разрешённом энергетическом уровне. Литий стремится избавиться от внешнего электрона и превратиться в шарик-ион, это проявление металлических свойств, а литий – очень активный (щелочной) металл. У бериллия  ${}^4\text{Be}$  два электрона находятся на верхнем уровне, однако чтобы заселить вторую оболочку этого недостаточно; бериллию легче отдать электроны, чем принять. По мере увеличения количества электронов на втором энергетическом уровне

металлические свойства элементов ослабевают, и начинается заселение второй оболочки. У атомов бора  ${}^5\text{B}$  стремления отдать свои электроны и заполучить чужие выражены в равной мере. У углерода  ${}^6\text{C}$  вторая оболочка заселена наполовину, в ней не хватает 4 электронов, поэтому атом углерода стремится объединить свои электроны с электронами других атомов. Атом углерода может образовать 4 связи с другими атомами; благодаря способности углерода к образованию сложных молекул он является основой жизни. Азот  ${}^7\text{N}$  способен образовать 3 связи, что обеспечивает особую прочность и слабую химическую активность молекул  $\text{N}_2$ . По мере заселения второй оболочки возрастают неметаллические свойства элементов, т. е. стремление достроить оболочку за счёт чужих электронов. Кислород  ${}^8\text{O}$  активно образует связи почти со всеми элементами. У фтора  ${}^9\text{F}$  во второй оболочке не хватает всего одного электрона, он является самым активным из неметаллов.

У неона  ${}_{2+8} = {}^{10}\text{Ne}$  на втором уровне 8 электронов, его вторая оболочка заполнена. Октет электронов делает неон благородным газом с температурой кипения 27,2 К, плавления 24,5 К.

Третья оболочка от натрия  ${}_{2+8+1} = {}^{11}\text{Na}$  до аргона  ${}_{2+8+8} = {}^{18}\text{Ar}$  формируется аналогичным образом; металлические свойства элементов постепенно уменьшаются, а неметаллические – возрастают. У аргона внешняя оболочка представляет собой октет электронов, что делает его благородным газом с температурой кипения 87,5 К, плавления 84 К.

Возрастание заряда ядра и появление последующих электронов делают калий  ${}^{19}\text{K}$  щелочным, а кальций  ${}^{20}\text{Ca}$  – щелочноземельным металлами. Начиная со скандия  ${}^{21}\text{Sc}$ , увеличение числа электронов приводит к возможности уплотнения третьей оболочки и проявлению переменной валентности, что является общим свойством переходных элементов. Всего переходных элементов 68, часть их получены искусственно, все они металлы, т. о. большинство химических элементов – переходные металлы. Скандий возглавляет семейство из 32 редкоземельных металлов, самое многочисленное, включающее в себя подгруппы из 14 лантанидов и 14 актиноидов. Окисление скандия, титана, ванадия, хрома и марганца возможно до тех пор, пока в третьей оболочке не останется октет из 8 электронов, у марганца  ${}^{25}\text{Mn}$  возможная степень окисления доходит до +7. Если внешние электроны этих металлов не участвуют в химических связях, они уплотняют третью оболочку. У железа  ${}^{26}\text{Fe}$  и остальных

элементов группы железа (кобальта  $_{27}\text{Co}$  и никеля  $_{28}\text{Ni}$ ) способность к окислению меньше, зато эти металлы способны сильно намагничиваться. У меди  $2 + 8 + 18 + 1 = 29\text{Cu}$  три оболочки заполнены, а внешний электрон обеспечивает высокую электропроводность. На цинке  $_{30}\text{Zn}$  переход заканчивается и с галлия  $_{31}\text{Ga}$  происходит последовательное заселение четвёртой оболочки с уменьшением металлических и увеличением неметаллических свойств. У криптона  $2 + 8 + 18 + 8 = 36\text{Kr}$  внешняя оболочка – октет электронов. Он является благородным газом, однако при низких температурах способен соединяться с фтором.

Пятый период аналогичен четвёртому, начиная с циркония  $_{40}\text{Zr}$ , проявляется переменная валентность за счёт уплотнения четвёртой оболочки. У рутения  $_{44}\text{Ru}$  степень окисления может достигать до +8, вместе с тем, благодаря своей инертности он является первым из драгоценных металлов платиновой группы; в пятом периоде за ним следуют родий и палладий. У серебра  $2 + 8 + 18 + 18 + 1 = 47\text{Ag}$  три оболочки заполнены, в четвёртой – 18 электронов и один внешний. Такая конфигурация делает серебро чемпионом по электропроводности. На кадмии  $_{48}\text{Cd}$  переход заканчивается и с индия  $_{49}\text{In}$  происходит последовательное заселение пятой оболочки. У ксенона  $2 + 8 + 18 + 18 + 8 = 54\text{Xe}$  три оболочки заполнены, четвёртая состоит из 18 электронов, внешняя пятая – октет. Ксенон считается благородным газом, хотя некоторые его соединения с фтором устойчивы до температуры  $180\text{ }^\circ\text{C}$ .

Шестой период начинается с цезия и бария, переходит к лантану, а затем, начиная с церия  $_{58}\text{Ce}$ , уплотняется 4-я оболочка, на которой может поместиться 32 электрона. В процессе уплотнения четвёртой оболочки образуется группа из 14 редкоземельных металлов, близких по свойствам и имеющих общее название «лантаниды». Здесь возможна конкуренция между 4 и 5 оболочками, благодаря чему редкоземельные металлы обладают особыми свойствами в отношении магнетизма, люминесценции и сверхпроводимости. После заполнения 4-й оболочки, начиная с гафния  $_{72}\text{Hf}$ , происходит заселение пятой до тех пор, пока у золота  $_{79}\text{Au}$  на ней не окажется 18 электронов. На ртути  $_{80}\text{Hg}$  переход заканчивается и происходит заселение шестой оболочки, сопровождаемое соответствующим изменением химических свойств, однако после висмута  $_{83}\text{Bi}$  все элементы радиоактивны и распадаются из-за нестабильности ядра.

У радона четыре оболочки заполнены  $2 + 8 + 18 + 32 + 18 + 8 = 86$  Rn, пятая состоит из 18 электронов, а внешняя шестая – октет. Этот газ тоже считается благородным, хотя образует соединения с фтором состава  $RnF_n$ , где  $n = 4, 6, 2$ .

Анализируя заполнение оболочек неона, аргона, криптона, ксенона и радона, можно заметить, что инертность этих газов обеспечена 8-электронной внешней оболочкой, причём внутренние оболочки могут быть незаполненными, но содержать 18 электронов. Если в атомах благородных газов есть 18-электронные оболочки, то сверхактивный фтор способен «пожиться» их электронами, достраивая свой октет. Очевидно, что причина устойчивости электронной оболочки заключается в её объёмной симметрии. Наибольшей симметрией обладает сфера, однако следует учесть, что оболочка образуется отдельными электронами, т. е. за её модель можно принять многогранник, в котором каждый электрон обеспечивает своим присутствием одну грань. Особая устойчивость оболочки проявляется в том случае, если её поверхность распределена между электронами поровну, т. е. многогранник должен быть правильным. Правильный восьмигранник называется октаэдром, он изображен на рисунке 1.2, а.

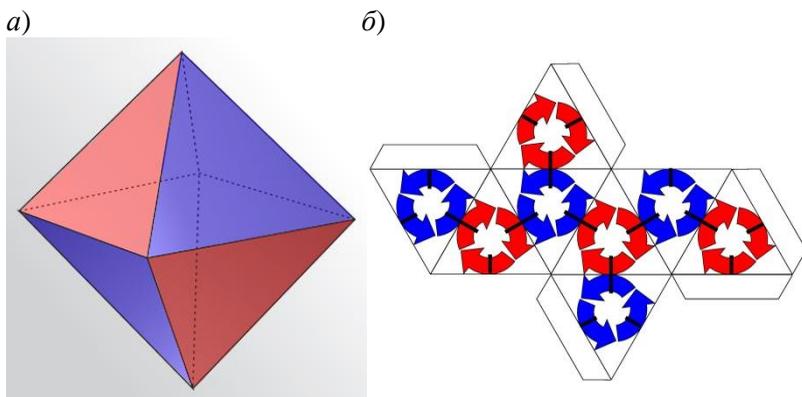


Рисунок 1.2 – Октаэдр (а) и модель октета электронов на его гранях (б)

Октаэдр, моделирующий октет, является уникальной фигурой. Он единственный из правильных многогранников обеспечивает чередование цветов на его гранях, моделирующее магнитное притяжение (синий цвет – северный магнитный полюс, красный –

южный). Мы считаем, что именно симметрия октета отнюдь не кубическая, а октаэдрическая, делает его особо устойчивым к химическим воздействиям и обеспечивает инертность благородных газов. Причиной является магнитное притяжение между соседними электронами, имеющими разные направления вращения (спины); оно обеспечивает инертность октета. Это притяжение показано на [рисунке 1.2, б](#) чёрными полосками.

Периодическая система химических элементов с физическими свойствами представлена в [приложении Б](#). Здесь применены различные цвета и различные способы раскраски.

Цвета заливки фона.

Светло-коричневый – ферромагнетики (по цвету ржавчины на железе). Это железо, никель, кобальт, а также 5 редкоземельных металлов, проявляющих магнитные свойства при пониженной температуре: гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий.

Бледно-зелёный – полупроводники, их 12. В порядке возрастания ширины запретной зоны: альфа-олово, сурьма, теллур, германий, бор, кремний, мышьяк, йод, чёрный фосфор, селен, сера, углерод.

Светло-жёлтый – благородные (драгоценные) металлы (по цвету золота). Это золото, серебро, платина, а также металлы платиновой группы – палладий, иридий, родий, рутений и осмий.

Сиреневый – сверхпроводники. Здесь приведены только элементы с температурой перехода в сверхпроводящее состояние выше 4,2 К (температура кипения гелия). При меньших температурах, особенно вблизи 0 К, в сверхпроводящее состояние может быть переведено большинство металлов. Сиреневым раскрашены: ниобий, свинец, ванадий, технеций, лантан, тантал, кремний (в тонких плёнках), ртуть.

Бледно-голубой – жидкости и элементы с температурой плавления ниже 100 °С. Это щелочные металлы: натрий, калий, рубидий, цезий, франций, а также галлий, бром и ртуть.

Светло-бирюзовый – газы (газы бледнее, чем жидкости). Это водород, гелий, азот, кислород, фтор, неон, хлор, аргон, криптон, ксенон и радон.

Цветные буквы и рамки.

Синие буквы – температура плавления ниже 1000 °С; синие буквы совместно с синей рамкой – легкоплавкие элементы (температура плавления ниже 300 °С); чем больше синего, тем ниже температура плавления.

Красные буквы – тугоплавкие (температура плавления выше 1524 °С – плавление железа); красные буквы совместно с красной рамкой – температура плавления выше 3000 °С; чем больше красного, тем выше температура плавления.

Элементы с температурой плавления от 1000 °С до 1524 °С оставлены чёрными.

Серые буквы (на тёмном фоне белые) – радиоактивность (для элементов с периодом полураспада более суток – в названии элемента, менее суток – в обозначении латинского символа; чем больше серого, тем выше радиоактивность).

Цветная раскраска применена своя для каждого химического элемента периодической системы в зависимости от его физических свойств. При сочетании свойств цвета также сочетаются (например, ртуть и жидкость и сверхпроводник; фон залит сверху бледно-голубым, снизу – сиреневым).

Условная граница между металлами и неметаллами проведена чёрной штриховой линией.

Несимметрия незаполненных внутренних оболочек переходных металлов является причиной магнетизма. Первой теорией магнетизма была гипотеза Ампера, который считал его проявлением внутримолекулярных токов. Изучение молекул и кристаллов показало, что они состоят из атомов. Таким образом, речь должна идти о внутриатомных движениях электронов, которые можно рассматривать как замкнутые электрические токи, при этом каждый электрон создаёт собственное магнитное поле. В заполненной электронной оболочке магнитные поля отдельных электронов компенсируют друг друга. Электроны внешней оболочки (валентные) компенсируют свои магнитные поля за счёт электронов других атомов, в результате большинство веществ практически немагнитны. Магнетизм является отклонением от этого принципа компенсации. Магнитные атомы представляют собой очень маленькие, но сильные магниты, в которых магнитные поля отдельных электронов не компенсируются, а наоборот, складываются. Это возможно, когда электронные оболочки не заполнены, что характерно для переходных элементов. Сильные магнитные свойства проявляют железо, кобальт и никель, а также (при пониженных температурах) пять редкоземельных металлов – гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий и тербий. Перечисленные элементы способны проявлять магнитные свойства не только сами по себе, но и в соединениях, в том числе с немагнитными элементами.

Однако присутствие атомов перечисленных металлов не является обязательным условием магнетизма. Известны сплавы Гейслера, элементы которых по отдельности не проявляют магнитных свойств, однако, в процессе соединения в виде сплава, у некоторых из них происходит перестройка оболочек, в результате которой весь сплав становится магнитным.

## 1.2 Зависимость электропроводности вещества от вида химических связей между его атомами

Электрический ток представляет собой упорядоченное движение носителей зарядов. Электротехника использует вещества в твёрдом, жидком и газообразном состоянии.

В **жидкостях** заряд переносят ионы (греч. *ion* – идущий). В растворе или расплаве металлы избавились от валентных электронов, они превратились в положительно заряженные ионы и «спешат» к минусу; неметаллы захватили недостающие электроны, заполнили свои оболочки, превратились в отрицательно заряженные ионы и стремятся к плюсу. Таким образом, протекание постоянного электрического тока по жидкости сопровождается переносом вещества.

В ионизированном газе – **плазме** – двигаться могут как ионы, так и свободные электроны. В **твёрдом** веществе ионы связаны, электрические заряды переносятся электронами. В зависимости от способа, которым электроны обеспечили связи между атомами, возможны два механизма их перемещения под действием электрического поля:

- 1) электроны свободны, и могут продвигаться сквозь вещество, теряя, однако, энергию при столкновениях с атомами или ионами;
- 2) электроны связаны и могут переходить из оболочки одного атома в оболочку другого, соседнего, если там есть место.

Оба эти процесса регламентированы квантовой теорией, однако в процессе объединения атомов в молекулы или кристаллы происходит перегруппировка их электронных оболочек; разрешённые уровни смещаются и расщепляются. Из-за взаимодействия атомов друг с другом число разрешённых уровней многократно возрастает, а промежутки между ними уменьшаются настолько, что расщеплённый уровень, размываясь, превращается в **зону**. В твердом веществе, в отличие от одиночного атома, уровень энергии электрона

должен быть в пределах **зоны разрешённых энергетических состояний**.

Рассмотрим, как влияет вид химической связи между атомами вещества на его электропроводность с точки зрения разрешённых и запрещённых энергетических состояний электрона.

У атомов **металлов** один или несколько внешних электронов не могут образовать оболочку. Они стремятся избавиться от этих электронов, отдавая их в «коллективное пользование», и превращаясь в идеальные положительно заряженные шарики – ионы. Металлический предмет можно представить как совокупность положительно заряженных шариков-ионов, в промежутках между которыми находятся отрицательно заряженные электроны, скрепляя их кулоновскими силами электростатического притяжения ([рисунок 2.1](#)). Такую связь называют **металлической**; при ней каждый из внешних валентных электронов в равной мере принадлежит окружающим его ионам и, под действием малейшего электрического напряжения, легко «протекает» между ними, обеспечивая перенос электрического заряда и энергии. Эта простая модель наглядно объясняет хорошую электропроводность, теплопроводность и ковкость металлов. Подчёркивая свободу перемещения электронов по металлу, используют термин «электронный газ».

Диаграмма энергетических состояний электронов в проводнике или, короче, **энергетическая диаграмма** проводника, показана на рисунке 1.3. Слева показаны разрешённые энергетические состояния одиночного атома. При образовании межатомных связей основные разрешённые уровни энергии расщепляясь образуют зону заполненных энергетических уровней валентных электронов, или **валентную** зону.

Разрешённые уровни энергии возбуждённых электронов также расщепляются, перекрываются, и образуют общую зону разрешённых энергетических состояний, называемую зоной свободной **проводимости**. Граница

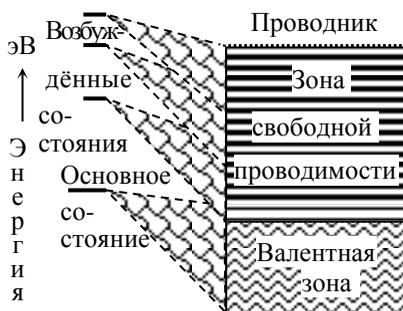


Рисунок 1.3 – Расщепление в проводнике разрешённых энергетических уровней на зоны

между зоной проводимости и валентной зоной у проводников отсутствует, эти зоны частично перекрываются, поэтому валентные электроны могут легко передвигаться по металлу, перенося заряд и энергию.

У **неметаллов** для завершения внешней оболочки не хватает одного или нескольких электронов. Эта недостача компенсируется за счёт привлечения электронов из оболочек соседних атомов и создания устойчивых пар, принадлежащих обоим соседям. Такую связь называют **ковалентной**. При образовании пары энергия валентных электронов снижается так резко, что у неметалла, в промежутке между зоной проводимости и валентной зоной, появляется зона запрещённых энергетических состояний, или **запретная зона** шириной  $\Delta W$  (рисунок 1.4). Если запретная зона не



Рисунок 1.4 – Запретная зона на энергетической диаграмме полупроводников и диэлектриков

очень широка, то вещества можно использовать в качестве полупроводника; при ширине запретной зоны более 6 эВ – это диэлектрики.

Ковалентная связь соединяет между собой атомы органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у неорганических веществ, если их кристаллические решётки состоят из атомов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния и другие полупроводниковые кристаллы, твёрдость и высокая температура плавления которых являются примерами прочности ковалентной связи. Если ковалентная связь соединяет одинаковые атомы, то центр отрицательного электрического заряда объединённой электронной оболочки находится точно посередине между ядрами и совпадает с центром их положительного заряда. Такую связь называют ковалентной **неполярной**. Если ковалентная связь соединяет разные атомы, то электронная оболочка оказывается стянутой в сторону одного из них, здесь образуется отрицательный полюс; второе ядро частично оголяется, здесь образуется положительный полюс. Молекулы такого вещества представляют собой электрические диполи, а связь называют ковалентной **полярной**.

При соединении атомов **металлов** с атомами **неметаллов** предоставляется прекрасная возможность одновременного превращения в шарики как тех, так и других, путём перехода электронов от металлов к неметаллам. При этом атомы металла превращаются в положительные ионы, а атомы неметалла – в отрицательные. Разноименно заряженные частицы притягиваются, образуя ионные кристаллы; такая связь называется **ионной** и является предельным случаем ковалентной полярной связи. Заполняя электронную оболочку неметалла, валентный электрон, ранее принадлежавший металлу, резко уменьшает свою энергию; верхняя граница валентной зоны резко опускается, на энергетической диаграмме вещества появляется широкая запретная зона, поэтому ионные кристаллы – диэлектрики.

### 1.3 Конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов

В процессе изготовления и монтажа электрооборудования и электронной аппаратуры материалы подвергаются механическим, тепловым, химическим и другим воздействиям технологического оборудования. Во время эксплуатации электрических устройств материалы подвергаются совместному воздействию механических усилий, тепла и других факторов окружающей среды. Устойчивость материалов к этим воздействиям обеспечивает длительную и безаварийную эксплуатацию электрооборудования. Для оценки конструкционных и эксплуатационных свойств электротехнических материалов используют физические и химические характеристики.

Значения пределов **механической прочности** твёрдых материалов при статических нагрузках – сжатии, растяжении, изгибе, кручении – выражаются в паскалях (мегапаскалях),  $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$ . Для оценки пластичности материала используют значение относительного удлинения при разрыве  $\Delta l/l$  в процентах. **Хрупкость** материала оценивают по стойкости к динамическим нагрузкам (ударам), здесь применяют понятие «ударная вязкость», единица измерения – джоуль на квадратный метр ( $\text{Дж/м}^2$ ). **Кинематическую вязкость** жидкостей измеряют в квадратных метрах на секунду ( $\text{м}^2/\text{с}$ ), а **динамическую** – в паскалях, умноженных на секунду ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ).

Тепловые свойства материалов характеризуются **теплоёмкостью, теплопроводностью, температурными коэффициентами**

**линейного и объёмного расширения**, а также значениями температуры **размягчения** (застывания), **плавления** и **кипения**. Для твёрдой изоляции очень важна оценка **нагревостойкости** и **холодостойкости**; для горючих изоляционных жидкостей важнейшими тепловыми характеристиками являются **температура вспышки паров** и **температура воспламенения**.

Для оценки устойчивости изоляции к воздействию воды пользуются понятиями «**влажность**», «**влагопроницаемость**». В ряде случаев следует позаботиться об **устойчивости** материалов к **коррозии**, особенно при совместном воздействии воды и химически активных веществ (кислотные дожди, морская вода), а также к воздействию плесени, грибков, термитов (**тропикостойкость**).

Важна также стойкость изоляции к воздействию лучей солнечного **света** и других **ионизирующих излучений**.

#### 1.4 Влияние структуры материала на его свойства

Твёрдые электроматериалы могут иметь различную структуру – кристаллическую, аморфную, композиционную.

**Кристаллы** характеризуются строгим повторением одинаковых пространственных ячеек и периодичностью электростатического поля. Кристаллы – это пример чистоты и порядка в мире атомов, они различаются формой пространственных решёток и обладают различными видами симметрии. Выделяют 6 кристаллических систем ([рисунок 1.5](#)) – кубическая, моноклинная, тетрагональная, триклинная, ромбическая, гексагональная. Атомы могут находиться в вершинах, в центрах граней, а также в центре объёмного тела. Образование каким-либо элементом или соединением определённой пространственной формы кристаллической решётки в основном зависит от размеров атомов и их валентности. Кристаллическая структура возможна при любом виде химической связи – ковалентной, ионной, металлической. У некоторых веществ, состоящих из ковалентных молекул, также можно заметить кристаллическую структуру. Слабую связь, возникающую между соседними молекулами при согласованном (синхронном) движении пар валентных электронов называют **молекулярной** или связью Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы отличаются малой прочностью и низкой температурой плавления (у парафина  $t_{пл} = 50...52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных **монокристаллов** или состоять из совокупности большого числа мелких зёрен – **кристаллитов**. Монокристаллы обладают анизотропией; их реакции на электрические, магнитные, световые, механические и другие воздействия зависят от направления этих воздействий относительно кристаллографических плоскостей и осей кристалла.

**Поликристаллические** вещества обычно изотропны, в пределах каждого зерна атомы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому, на границах раздела, регулярное расположение частиц нарушается и, в общем случае, свойства вещества одинаковы во всех направлениях. Однако с помощью специальной обработки – **текстурирования** – поликристаллическому материалу может быть придана **текстура** – преимущественная ориентация составляющих их кристаллитов в одном направлении. Текстурированные материалы анизотропны и по некоторым свойствам приближаются к монокристаллическим.

**Полиморфизм.** Некоторые твёрдые вещества обладают способностью образовывать не одну, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такое свойство материалов

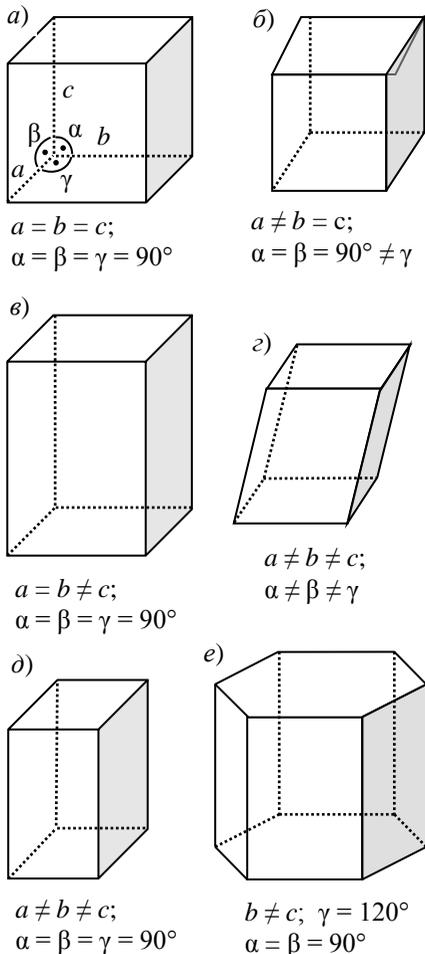


Рисунок 1.5 – Формы кристаллов:

- a – кубическая; б – моноклиная;
- в – тетрагональная; г – триклиная;
- д – ромбическая; е – гексагональная

называют полиморфизмом, а кристаллические структуры – полиморфными формами или аллотропными модификациями вещества. Модификацию, устойчивую при наиболее низкой температуре, принято обозначать греческой буквой  $\alpha$ ; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают буквами  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д.

Классическим примером полиморфизма является превращение на морозе белого олова ( $\beta$ -Sn) в серое ( $\alpha$ -Sn), известное в технике как «оловянная чума». Особый интерес представляет полиморфизм углерода – существование его в виде алмаза или графита. В обычных условиях более устойчивой модификацией является графит, однако при повышении давления устойчивость алмаза растёт, а графита падает. Если при высоком давлении повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз. Кроме этого, атомы углерода могут образовывать нити – карбины, плоские плёнки – графены, шаровые структуры – фуллерены, а также углеродные нанотрубки.

Особая чистота и правильное строение кристаллов обеспечивают наилучшие условия для проявления характерных свойств вещества, будь то проводник, полупроводник, диэлектрик либо магнитный материал. Однако в процессе затвердевания вещества атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно, особенно, если охлаждение происходит быстро. Твёрдые тела, которые характеризуются случайным, хаотичным расположением частиц, называют **аморфными**. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определённой температуры плавления и при нагреве постепенно размягчаются, теряя прочность.

Наглядным примером аморфных веществ могут служить стёкла и многие пластики. Несмотря на отсутствие периодичности в строении в стёклах можно наблюдать определённый ближний порядок, т. е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома. При нагреве с последующим медленным остыванием (отжиге) может происходить «расстекловывание» материала, т. е. переход из аморфного в более устойчивое кристаллическое состояние. Такой материал называют ситаллом.

**Композиционные материалы** объединяют компоненты различной структуры, используя их достоинства и компенсируя недостатки. В них сочетаются механическая прочность,

эластичность, тепловая или химическая стойкость одних составляющих с высокими электрическими и/или магнитными характеристиками других. Примером удачной композиции является конденсаторная керамика, представляющая собой смесь мелких кристаллов, соединённых аморфным стекловидным связующим. Ещё пример – пропитанная волокнистая изоляция, которая сочетает прочность волокон и высокие диэлектрические характеристики пропитки; это справедливо и для текстолита (стеклотекстолита), в котором связующий материал полимеризован, т. е. переведен в твёрдое состояние. В медно-графитных щётках сочетаются нагревостойкость и неприхvatываемость графита с электропроводностью меди. В магнитодиэлектриках сочетаются магнитные свойства металлических порошков и изоляционные свойства связующей смолы. Соединением мелких кристаллов полупроводника карбида кремния с помощью связующего стекла получают вилит – материал, способный под действием импульса напряжения переходить в проводящее состояние, а после окончания импульса – восстанавливать свои изоляционные свойства.

Сведения о структуре электротехнического материала не менее важны, чем знание его химического состава. В электротехнике и электронике используются достоинства как кристаллических, так и аморфных материалов, однако создание композиций является наиболее интересным и перспективным направлением материаловедения.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1 По каким признакам и как классифицируют электроматериалы?
- 2 Что такое разрешённые уровни энергетического состояния электрона?
- 3 Как зависят от строения электронных оболочек атомов физико-химические, электрические и магнитные свойства элементов?
- 4 Объясните механизмы основных видов химической связи атомов:
  - а) металлической; б) ковалентной; в) ионной.
- 5 Что называют валентной зоной и зоной проводимости?
- 6 Чем различаются запрещённые зоны полупроводника и диэлектрика?
- 7 Назовите основные конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов.
- 8 В чём различия между кристаллическими и аморфными материалами?
- 9 Что такое текстура? В чём польза текстурирования?
- 10 Что такое полиморфизм? Приведите примеры полиморфных веществ.
- 11 В чём особенности и достоинства композиционных материалов?

## 2 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Проводниками электрического тока могут служить твёрдые тела, жидкости, а также ионизированные газы – плазма.

**Твёрдыми** проводниками являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода. К **жидким** проводникам относятся расплавленные металлы, расплавленные химические соединения (в частности оксиды и соли), а также электролиты – водные растворы солей, кислот, щелочей и органических соединений.

Как правило, температура плавления металлов высока, за исключением ртути, у которой она составляет минус 38,9 °С; поэтому при комнатной температуре в качестве жидкого металлического проводника может быть применена только ртуть. Температуру плавления ниже 100 °С имеют галлий, натрий, калий, рубидий и цезий. Другие металлы являются жидкими проводниками лишь при повышенных или высоких температурах.

Механизм прохождения тока по металлам в твёрдом и жидком состояниях обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют проводниками с электронной электропроводностью или проводниками **первого** рода. Электролитами, или проводниками **второго** рода, являются растворы (в основном водные) кислот, щелочей и солей, а также расплавы ионных соединений. Прохождение тока через такие проводники связано с переносом вместе с электрическими зарядами ионов и/или молекул, в результате чего состав электролита постепенно изменяется, а на электродах выделяются продукты электролиза. Все газы и пары, в том числе и пары металлов, при низких напряжённых электрического поля не являются проводниками, но ионизированный газ представляет собой особую проводящую среду, называемую **плазмой**.

В физике, химии и технике проводящие материалы классифицируют по различным признакам. В пособии проводниковые материалы подразделяются на следующие группы.

- 1 Металлы высокой электропроводности.
- 2 Различные металлы.
- 3 Сплавы высокого сопротивления.
- 4 Сплавы различного назначения.

5 Сверхпроводниковые материалы.

6 Неметаллические электропроводящие материалы.

## 2.1 Классическая и волновая модели электропроводности металлов

Для объяснения механизма продвижения электронов по металлу раньше использовали **классическую** теорию идеального электронного газа, а в настоящее время применяют **квантовую** теорию взаимодействия электронов с атомами вещества.

По представлениям **классической** электронной теории металл выглядит как совокупность положительно заряженных шариков-ионов, промежутки между которыми заполнены электронным газом, состоящим из свободных коллективизированных электронов (рисунок 2.1, *а*). Электронный газ считается идеальным, а значение средней кинетической энергии свободных электронов – пропорциональным температуре. При температуре 0 К свободные электроны неподвижны, а при увеличении температуры они приходят в состояние непрерывного хаотического движения (это показано пунктирными стрелками). По грубым оценкам средняя скорость электронов при комнатной температуре должна быть около 100 км/с.

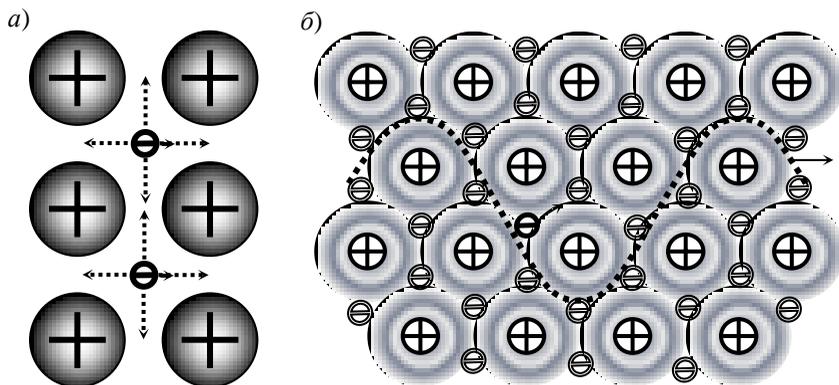


Рисунок 2.1 – Схемы для пояснения механизма протекания тока по материалу металлического проводника в соответствии с классическими (*а*) и волновыми (*б*) представлениями об электроны

Под действием электрического напряжения электроны получают некоторую добавочную скорость направленного движения, и в проводнике возникает электрический ток. Электроны движутся с ускорением, при этом они периодически сталкиваются с ионами, отдавая накопленную энергию. Плотности тока  $1 \text{ А/мм}^2$  в меди соответствует средняя скорость дрейфа электронов  $0,6 \text{ мм/с}$ . При столкновениях с ионами кристаллической решётки, электроны выравнивают температуру металла, этим обеспечивается его высокая теплопроводность (подробнее о классической теории электропроводности в [учебнике](#) [1, с. 28–31]).

Классическая модель электропроводности металлов проста и наглядна, однако не учитывает волновых свойств электронов; классическая теория не в состоянии объяснить ряд физических явлений, в частности явление **сверхпроводимости**.

**Квантовая** теория электропроводности металла предполагает распределение валентных электронов по энергетическим уровням в соответствии с **принципом Паули**, по которому в квантовой системе две (или более) тождественные частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Множество энергетических уровней, разрешённых для электронов в спокойном состоянии, создаёт валентную зону; максимальный уровень энергии, который может иметь электрон в валентной зоне данного материала при  $0 \text{ К}$ , называют **уровнем Ферми**; в типичных случаях он составляет  $3\text{--}15 \text{ эВ}$ . Электроны нижних энергетических уровней в электропроводности не участвуют, электрический заряд переносят только «быстрые» электроны верхних энергетических уровней, количество которых составляет доли процента (подробнее в [учебнике](#) [1, с. 31–34]). На [рисунке 2.1, б](#) медленные электроны показаны бледными, а быстрый электрон – жирным. С точки зрения корпускулярно волнового дуализма движение свободных электронов в металле рассматривают как распространение плоских электронных волн, длина и частота которых определяются соотношением де Бройля. Волна де Бройля интерпретируется как волна вероятности, она условно изображена на [рисунке 2.1, б](#). В строго периодическом электростатическом поле идеальной кристаллической решётки при  $0 \text{ К}$  электронная волна должна распространяться без затухания и отражения, другими словами, поток электронов должен проходить через идеальный металл без потери энергии и рассеивания.

В реальных условиях, из-за тепловых колебаний ионов и флуктуации поля, электроны во время движения теряют часть энергии, передавая её кристаллической решётке в виде квантов упругих колебаний – **фононов** – отчего движение электронов замедляется, а металл нагревается.

**Сверхпроводимость** – это движение электронов без потери энергии. Сверхпроводимость возможна, если в энергетическом спектре проводника между валентной и свободной зонами существует очень узкая запретная зона – **энергетическая щель** – ширина которой оценивается в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  эВ. Явление сверхпроводимости объяснили в 1957 г. Л. Купер, Д. Бардин и Д. Шриффер (теория БКШ, Нобелевская премия 1972 г.). Электроны, имеющие противоположные направления импульса и спина, энергия которых близка к уровню Ферми, связываются в пары, называемые **«куперовскими»**. Грубая оценка показывает, что в такие пары объединяются около  $10^{-4}$  от общего числа электронов. Пары постоянно распадаются и вновь создаются, но в целом энергия электронов при объединении снижается, и они образуют так называемый «электронный конденсат». Получая некоторый избыток энергии – фонон – электроны куперовской пары периодически обмениваются им, используя кристаллическую решётку как посредник. Под действием электрического поля куперовская пара электронов может передвигаться без потерь энергии. При взаимодействии с кристаллической решёткой один электрон отдаёт фонон, а другой его тут же забирает без потерь, если энергия фонона совпадает с шириной энергетической щели.

## 2.2 Влияние температуры металла на его электропроводность

При снижении температуры утихают колебания кристаллической решётки, это облегчает прохождение электронов и электропроводность металлических проводников возрастает, а сопротивление уменьшается. Рассмотрим график типичной зависимости удельного электрического сопротивления проводника от температуры на примере меди ([рисунк 2.2](#)). В широком диапазоне температур увеличение сопротивления пропорционально увеличению температуры, на графике это выглядит как прямолинейный наклонный участок.

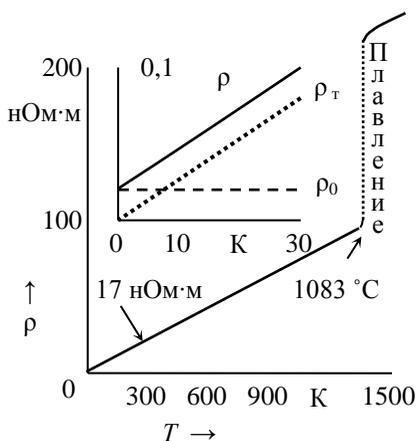


Рисунок 2.2 – Зависимость удельного электрического сопротивления меди  $\rho$  от температуры

долей на кельвин; от  $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  у ртути, до  $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  у никеля.

В пределах прямолинейного участка температурной характеристики справедливо соотношение

$$\rho_2 = \rho_1 [1 + \alpha_p (T_2 - T_1)],$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – значения удельных электрических сопротивлений, соответствующих значениям температуры  $T_1$  и  $T_2$ ;

$\alpha_p$  – температурный коэффициент удельного электрического сопротивления.

В особо чистых металлах при сверхнизких температурах наблюдается **криопробность**, при этом сопротивление стремится к значению  $\rho_0$ , называемому остаточным сопротивлением (этот участок показан на рисунке 2.2 в увеличенном виде). Остаточное сопротивление, обусловленное примесями и дефектами структуры, в тысячи раз ниже, чем сопротивление при комнатной температуре. Правило Матиссена позволяет представить удельное электрическое сопротивление проводника  $\rho$  как сумму тепловой составляющей  $\rho_T$  и остаточного сопротивления  $\rho_0$ ,

$$\rho = \rho_T + \rho_0,$$

Рост сопротивления представляет собой повышение рассеяния электронов из-за усиления тепловых колебаний ионов и связанной с ними флуктуации электростатического поля кристаллической решётки. Относительное изменение удельного электрического сопротивления при изменении температуры на один градус Кельвина называют **температурным коэффициентом** удельного электрического сопротивления; обозначают как  $\alpha_p$ , у меди  $\alpha_p = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Для большинства металлов  $\alpha_p$  составляет несколько тысячных

где  $\rho_T$  – тепловая составляющая удельного электрического сопротивления;

$\rho_0$  – остаточное удельное электрическое сопротивление.

Тепловая составляющая сопротивления  $\rho_T$  растёт пропорционально значению температуры, на [рисунке 2.2](#) она показана прямой наклонной линией. Остаточное сопротивление практически не зависит от температуры (на рисунке  $\rho_0$  – горизонтальная линия). У некоторых металлов в области сверхнизких температур, ниже 10 К, возможна скачкообразная потеря сопротивления – сверхпроводимость. Металлическую медь в сверхпроводящее состояние перевести не смогли, однако оксид меди является основой купратных сверхпроводников.

В правой части графика, при температурах, близких к плавлению, также возможно нарушение линейности, особенно у ферромагнитных материалов. Это связано с перегруппировками электронов в оболочках и изменением формы кристаллов, т. е. представляет собой проявление полиморфизма.

При плавлении меди, в результате уменьшения плотности и нарушения кристаллического порядка, её удельное сопротивление возрастает в 2,4 раза. Для большинства металлов такое увеличение происходит в пределах от 1,5 до 3 раз; исключения составляют галлий и висмут, плотность которых при плавлении возрастает, а удельное электрическое сопротивление уменьшается.

### **2.3 Влияние примесей и других структурных дефектов на электропроводность металлов**

Примеси снижают электропроводность в любом случае, даже если электропроводность металла примеси выше, чем у основного металла; это вызвано нарушением правильности структуры. Степень снижения электропроводности зависит от количества и состава примеси. Если ввести в медь серебро в количестве 0,5 %, то её электропроводность уменьшится на 1 %. Добавка в медь такого же количества кадмия снизит её электропроводность на 2 %, а цинка – на 5 %.

Примеси других элементов влияют на электропроводность меди гораздо заметнее. Для снижения электропроводности меди вдвое достаточно присутствия любой из перечисленных добавок: 1,2 % никеля; 1,1 % олова; 0,8 % алюминия; 0,4 % бериллия; 0,2 % железа или кремния; 0,1 % фосфора. Экспериментально установлено, что

при малом содержании примесей удельное сопротивление металла возрастает пропорционально увеличению количества атомов каждой из примесей, таким образом, эффекты от влияния нескольких различных примесей складываются.

Собственные дефекты структуры металла – вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зёрен – также увеличивают его удельное электрическое сопротивление.

Для оценки химической чистоты и структурного совершенства металлов используют значение остаточного сопротивления  $\rho_{4,2}$ , измеренное при температуре жидкого гелия (4,2 К), а также параметр  $\beta$ , равный отношению значений сопротивления при комнатной температуре (300 К) и при температуре жидкого гелия:

$$\beta = \rho_{300} / \rho_{4,2}.$$

Для наиболее чистых металлов, получаемых в настоящее время (со степенью чистоты 99,99999 %), параметр  $\beta$  достигает порядка  $10^5$ .

Заметное влияние на удельное сопротивление металлов и сплавов оказывают искажения, вызываемые напряжённым состоянием материала. Например, при всестороннем **сжатии** у большинства металлов удельное сопротивление уменьшается. Это объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колебаний решётки. При упругом **растяжении** и **кручении** межатомные расстояния увеличиваются, что вызывает возрастание  $\rho$ . **Пластическая деформация** и **наклеп** всегда повышают удельное сопротивление металлов и сплавов, однако это повышение, даже при значительном наклепе чистых металлов, составляет единицы процентов. **Термическая закалка** приводит к повышению  $\rho$ , что связано с перестройкой кристаллической решётки и появлением внутренних напряжений. При рекристаллизации металлического изделия путём термической обработки (отжига) удельное электрическое сопротивление материала может быть снижено до первоначального значения за счёт снятия внутренних напряжений.

## 2.4 Металлы высокой электропроводности широкого применения

У металлов высокой электропроводности удельное электрическое сопротивление в нормальных условиях не превышает 100 нОм·м.

Наиболее распространёнными среди них являются медь, алюминий и железо. Высокой электропроводностью обладают также многие тугоплавкие металлы, большинство драгоценных и ряд других металлов, а также некоторые сплавы, в частности сплавы меди – бронзы и латуни. Температура плавления  $t$ , °С, плотность  $\text{Мг/м}^3$  и удельное электрическое сопротивление  $\rho$ , нОм·м основных металлов электротехники приведены в таблице 2.1.

**Таблица 2.1 – Температура плавления, плотность и удельное электрическое сопротивление основных металлов электротехники**

Металл	$t$ , °С	Плотность, Мг/м <sup>3</sup>	$\rho$ , нОм·м	Металл	$t$ , °С	Плотность, Мг/м <sup>3</sup>	$\rho$ , нОм·м
Алюминий	657	2,70	28	Никель	1455	8,90	73
Вольфрам	3380	19,30	55	Олово	232	7,29	120
Железо	1539	7,87	98	Палладий	1554	12,02	110
Золото	1063	19,30	24	Платина	1769	21,43	105
Индий	157	7,31	90	Ртуть	–38,9	13,55	958
Иридий	2447	22,65	54	Свинец	327	11,40	210
Кадмий	321	8,65	76	Серебро	962	10,49	16
Медь	1083	8,94	17	Хром	1890	7,19	210
Молибден	2623	10,20	57	Цинк	420	7,13	59

### Медь

Медь является первым и основным проводниковым материалом. Удельное электрическое сопротивление стандартной меди при комнатной температуре составляет 17,241 нОм·м, что соответствует удельной электропроводности 58 МСм/м. Электропроводность других металлов и сплавов часто оценивают в процентах от электропроводности стандартной меди. Только серебро имеет электропроводность выше, чем медь, однако, оно тяжелее, а главное – гораздо дороже. Плотность меди  $8,94 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , она достаточно прочна; предел прочности мягкой (отожжённой) меди от 260 до 280, а твёрдой – от 360 до 390 МПа.

Медь плавится при температуре 1083 °С, а кипит при 2567 °С.

Химическая стойкость меди достаточно высока. Даже в условиях высокой влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах.

Медь удобно обрабатывать, она легко прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть

доведена до нескольких микрон (мкм). Медь удобно паять, слабая оксидная плёнка на поверхности меди легко разрушается флюсами, для пайки можно использовать как мягкие, так и твёрдые припой.

*Получение меди.* Медь получают путём переработки сульфидных руд. После ряда плавок руды и обжигов с интенсивным дутьём медь, предназначенная для электротехнических целей, обязательно проходит электролитическую очистку. Побочный продукт электролиза – шлам – представляет собой ценное сырьё, т. к. содержит драгоценные и редкие металлы. Полученные в процессе электролиза катодные пластины переплавляют в болванки, из которых прокатывают листы или протягивают проволоку.

При холодной протяжке получают твёрдую (твёрдотянутую) медь, которая маркируется МТ. Благодаря влиянию наклёпа твёрдая медь имеет высокий предел прочности при растяжении и малое относительное удлинение при разрыве, а также твёрдость и упругость при изгибе; проволока из твёрдой меди несколько пружинит. Если же медь подвергнуть отжигу, т. е. нагреву до нескольких сот градусов с последующим охлаждением, то получится мягкая (отожжённая) медь, которая маркируется ММ. Мягкая медь сравнительно пластична, обладает малой твёрдостью и небольшой прочностью, но большим относительным удлинением при разрыве и малым удельным сопротивлением. Отжиг меди производят в специальных печах без доступа воздуха, чтобы избежать окисления.

*Марки меди.* В качестве проводникового материала используют медь М1 и М0. Маркировка произведена по содержанию примесей в основном металле (соответственно не более 0,1 % и не более 0,05 %).

Специальные **электровакуумные** сорта меди не содержат кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в вакууме или в защитной атмосфере восстановительного газа СО. Значительное ухудшение механических свойств меди вызывает водород. При взаимодействии водорода с кислородом, присутствующим в технической меди в виде закиси  $\text{Cu}_2\text{O}$ , образуется вода, разрушительно действующая на медь. После водородного отжига прочность меди может уменьшиться в несколько раз.

Недостатком меди является её подверженность атмосферной коррозии с образованием оксидных и сульфидных плёнок, которые являются полупроводниками и в контакте с медью образуют

выпрямительные элементы. Вследствие односторонней проводимости окисленная медь непригодна для слаботочных контактов. Скорость окисления быстро возрастает при нагревании, однако прочность сцепления оксидной плёнки с металлом невелика. При высокой температуре в электрической дуге оксид меди разлагается, обнажая металлическую поверхность. Механическое отслаивание и термическое разложение оксидной плёнки вызывает повышенный износ медных контактов при сильных токах.

*Применение меди.* Медь применяют в силовой электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов гальванических ванн; медные проволоки и ленты используют в качестве экранов кабелей. Твёрдую медь употребляют в тех случаях, когда нужна особенно высокая механическая прочность, твёрдость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления контактных проводов, коллекторных пластин. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а прочность не имеет особого значения, то предпочтительнее мягкая медь, например, для гибких шнуров и монтажных проводов.

Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали магнетронов и других приборов СВЧ, аноды мощных генераторных ламп, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для покрытия тонкой плёнкой (фольгирования) гетинакса и текстолита, а также применяют в микроэлектронике в виде осаждённых на подложки плёнок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

*Сплавы меди.* Кроме чистой меди в качестве проводниковых материалов применяют сплавы меди с цинком (**латуни**), а также **бронзы** – сплавы меди с другими металлами – оловом, фосфором, бериллием, кадмием и т. д., здесь может присутствовать и цинк. Электропроводность медных сплавов несколько ниже, а механическая прочность и химическая стойкость значительно выше, чем у чистой меди.

В наименовании бронзы присутствует название того металла, добавка которого в основном определяет её свойства. **Фосфористую** бронзу применяют как припой для пайки меди; **бериллиевую** бронзу

особой прочности (до 1350 МПа) применяют для изготовления пружин и пружинящих контактов. Из кадмиевой бронзы, электропроводность некоторых марок которой достигает до 95 % от электропроводности меди, изготавливают коллекторные пластины электродвигателей и генераторов, контактные провода электротранспорта и детали других скользящих контактов.

Латуни содержат до 43 % цинка по массе и маркируются по количеству содержащейся в них меди; Л68 и т. п. Латуни прочнее, чем медь, и устойчивее к коррозии, поэтому широко применяются для изготовления штырей и гнезд разъёмных контактов, а также в качестве твёрдого припоя для пайки меди – ПМЦ (припой медно-цинковый).

### Алюминий

Алюминий является вторым по значению проводниковым материалом электротехники, важнейшим из лёгких металлов (его плотность  $2,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>). Удельное сопротивление электротехнического алюминия 28 нОм·м, что в 1,63 раза больше, чем у меди. Однако, если сделать из 1 кг алюминия и из 1 кг меди провода одинаковой длины, площадь сечения алюминиевого провода будет в 3,3 раза больше, а сопротивление в 2 раза меньше, чем у медного. Это позволяет считать, что электропроводность у килограмма алюминия в 2 раза выше, чем у меди. Стоит алюминий гораздо дешевле меди, это делает его самым выгодным проводниковым материалом и стимулирует замену меди алюминием, несмотря на его недостатки – малую прочность (предел прочности мягкого алюминия достигает 80, а твёрдого – до 160 МПа), а также ломкость и химическую активность.

Алюминий – металл серебристо-белого цвета, его поверхность покрыта прочной плёнкой оксида  $Al_2O_3$ , которая является полупроводником *n*-типа, а по удельному сопротивлению близка к диэлектрикам. Эта плёнка предохраняет алюминий от коррозии, но создаёт большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, а также делает невозможной пайку алюминия обычными методами. Для разрушения оксидной плёнки при пайке алюминия применяют специальные припои и флюсы, а также вибрацию жала паяльника с частотой ультразвука под слоем расплавленного припоя.

Оксидная изоляция прочна механически и нагревостойка. Температура плавления алюминия равна 657 °С, а оксидной плёнки – около 2050 °С. Слой оксида толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение около 100 В. Плотные оксидные слои на поверхности алюминиевой фольги или провода получают с помощью электрохимической обработки (анодирования). Такая изоляция широко применяется в оксидных (электролитических) конденсаторах. Из анодированных алюминиевых проводов и шин, без применения дополнительной межвитковой изоляции, изготавливают различные обмотки, отличающиеся высокой нагревостойкостью.

Важнейшее значение имеет контакт алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением ЭДС, вследствие чего алюминиевый проводник разрушается, превращаясь в белый порошок оксида. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от увлажнения (их покрывают изоляцией и пропитывают лаком, и т. п.).

Алюминий широко распространён в природе. Его получают электролизом глинозёма  $Al_2O_3$  в расплаве криолита  $Na_3AlF_6$  при 950 °С. Прокатку, протяжку и отжиг алюминия производят по технологиям, аналогичным соответствующим операциям для меди. Из алюминия высокой чистоты можно прокатать очень тонкую (6–7 мкм) фольгу.

*Марки алюминия.* Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0,5 % примесей. Проволока из алюминия АЕ, отожжённая при температуре  $350 \pm 20$  °С, обладает при 20 °С удельным сопротивлением не более 0,029 мкОм·м при прочности 90 МПа. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0,03 % примесей) применяют для изготовления алюминиевой фольги, используемой в качестве обкладок и для изготовления корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 примеси не превышают 0,001 %, его используют для плакирования (покрытия тонким слоем) проводов из алюминия марки АЕ с целью придать им особую стойкость к коррозии.

С целью упрочнения в алюминий добавляют до 0,5 % магния, до 0,7 % кремния и до 0,3 % железа, при этом получают сплав под названием **альдрей**. За счёт образования мелкодисперсного соединения  $Mg_2Si$  прочность альдрея достигает 350 МПа при  $\rho = 31,7$  нОм·м.

### **Железо и проводниковый биметалл**

Удельное сопротивление технически чистого железа 98 нОм·м, а у сталей и чугунов (сплавов железа с углеродом) ещё выше. Приблизительно считают, что электропроводность стальных проводов в 7 раз меньше, чем медных и в 4 раза меньше, чем алюминиевых при той же площади сечения. Однако механическая прочность железа высока (более 700 МПа) и оно дешёво. Железо используют в виде стальных проводов воздушных линий электропередачи малой мощности, элементов заземления и заземляющих проводников, а также железнодорожных и трамвайных рельсов. В ряде случаев удобно применять проводниковый **биметалл**, который представляет собой стальную сердцевину, покрытую слоем меди или алюминия. Его применяют для проводов линий связи, шин распределительных устройств, ножей рубильников и в других местах, где требуется сочетание высокой электропроводности и прочности. В биметалле медь или алюминий защищают железо от окисления; в других случаях, с целью защиты от коррозии, железо покрывают цинком или другими металлами. Цинк не только не допускает кислород к железу, но и осуществляет электрохимическую защиту. Даже если на цинковом покрытии есть царапины, железо не будет окисляться до тех пор, пока не окислится весь цинк.

## **2.5 Различные металлы и их применение**

### **Тугоплавкие металлы**

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления выше, чем у железа (1524 °С). Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных; эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена только в атмосфере инертных газов или в вакууме.

В плотном виде тугоплавкие металлы чаще всего получают методами порошковой металлургии – прессовкой и спеканием

порошков. В электронной технике применяют различные технологии обработки чистых тугоплавких металлов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. В электротехнике и электронике нашли широкое применение вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром и рений.

*Вольфрам* – очень тяжелый, твёрдый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления (3380 °С). Для него характерна высокая внутрикристаллическая прочность при очень слабом сцеплении между отдельными зёрнами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются.

В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру (этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей). При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, т. е. укрупнение зёрен. Для замедления этого процесса в вольфрам добавляют оксид тория  $\text{Th}_2\text{O}_3$ , который образует прослойки между зёрнами и вследствие этого препятствует росту кристаллов. Для повышения устойчивости формы раскálённых вольфрамовых нитей в них добавляют оксиды кремния, алюминия, кальция.

Из вольфрама изготавливают нити накаливания осветительных ламп и многие детали электровакуумной техники; его используют в мощных электрических контактах в композиции с медью или серебром, а также в качестве электрода при аргоно-дуговой сварке.

*Молибден* (температура плавления 2623 °С) отличается пластичностью. Для улучшения структуры и повышения механической прочности в молибден вводят оксиды кремния, тория и другие присадки. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов с напряжённым тепловым режимом.

Молибден используется также в качестве нагревательных элементов электрических печей. Такие элементы в защитной атмосфере могут устойчиво работать при температурах 1700 °С, при которых процессы рекристаллизации ещё слабо выражены.

*Тантал* (3014 °С) легко поглощает газы, становясь при этом хрупким, поэтому требует спекания в вакууме. Благодаря высокой пластичности из тантала легко вытянуть тонкую проволоку и

прокатать фольгу. Из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала и другие детали. Тантал используют в вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких плёнок различных веществ. Тонкие плёнки тантала напыляют на диэлектрик при производстве резисторов.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широкое применение получили электролитические и тонкоплёночные конденсаторы с изоляцией из оксида тантала  $Ta_2O_5$ . Благодаря большому значению диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 25$ ) такие конденсаторы обладают большой удельной ёмкостью.

*Ниобий* (2477 °С) по свойствам близок к танталу, высокопластичен и хорошо поглощает газы. Конструктивные детали из ниобия одновременно поддерживают вакуум в электровакуумных приборах.

У ниобия небольшая работа выхода электрона, поэтому из него изготавливают катоды прямого накала мощных генераторных ламп.

Ниобий отличается наивысшей температурой сверхпроводимости. Интерметаллиды ниобия используют как сверхпроводящие материалы, а ниобаты бария, натрия и других металлов – в акусто- и оптоэлектронике как лазерные материалы.

*Хром* (1890 °С) – весьма распространённый элемент, благодаря стойкости к окислению он используется для защитного покрытия изделий, в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах. Хромирование производят электролитическим путём, либо с помощью насыщения хромом поверхностных слоёв стальных изделий посредством диффузии из внешней среды.

Хром входит в состав большого количества сплавов для нагревательных приборов, термопар, конструкционных нержавеющей, жаропрочных сталей и магнитных материалов. Из тонких плёнок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов.

*Рений* (3180 °С) – один из редких и очень тяжелых металлов. Он отличается удачным сочетанием свойств, удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники; в атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем

вольфрам. В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие плёнки рения используют для создания прецизионных резисторов в интегральных схемах. Их получают в высоком вакууме путём испарения электронным лучом и осаждения на подложку.

### **Драгоценные металлы**

К драгоценным металлам относят золото, серебро, платину и металлы платиновой группы – палладий, иридий, родий, рутений и осмий. Это наиболее химически стойкие металлы; они встречаются в природе в виде самородков, представляющих в основном смеси этих металлов, а также как примеси присутствуют в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты: золото – 99,998 %; платину – 99,9998 %; серебро – 99,999 %; палладий – 99,94 %.

*Золото* – высокопластичный блестящий металл жёлтого цвета. В электронной технике золото используют как контактный материал, а также для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ и внутренних поверхностей волноводов. Золото добавляют в полупроводники для повышения рабочей частоты.

*Серебро* – белый, блестящий металл, с наименьшим удельным электрическим сопротивлением (16 нОм·м). Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоёмкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек.

Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики в качестве электродов при производстве керамических и слюдяных конденсаторов; для этого применяют методы испарения электронным лучом и осаждения в вакууме либо вжигания. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости, с этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек индуктивности.

*Платина* – белый металл с наибольшей химической стойкостью, прекрасно поддаётся механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует

сернистых плёнок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Вследствие малой твёрдости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для контактных сплавов. Наибольшее применение нашли сплавы платины с иридием. Они не окисляются, имеют высокую твёрдость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надёжность контактов при малых напряжениях и слабых токах.

Платину применяют для изготовления термопар, рассчитанных на рабочие температуры до  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в паре со сплавом платинородий). Особо тонкие нити из платины диаметром около  $0,001\text{ мм}$  для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки «платина – серебро» с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

*Палладий* способен интенсивно поглощать водород. Водород проникает в палладий при сравнительно низкой температуре (от  $150$  до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и избыточном давлении от  $0,015$  до  $0,1\text{ МПа}$ . При нагреве палладия в вакууме в диапазоне температуры от  $350$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  водород вновь выделяется в чистом виде. Твёрдый палладий поглощает более чем  $850$ -кратный объём водорода по отношению к собственному объёму. Выделенный из палладия чистый водород используют в топливных элементах для получения электричества за счёт его окисления кислородом, им также наполняют газоразрядные приборы.

Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве материалов для изготовления слаботочных контактов. В отожженном состоянии палладий обладает весьма хорошими механическими свойствами: предел прочности при растяжении – до  $200\text{ МПа}$ , относительное удлинение при разрыве – до  $40\text{ }\%$ .

*Иридий* используют для покрытия поверхностей изделий (иридирование), а также в качестве добавки в платину с целью повысить прочность и износостойкость контактов. Из чистого иридия изготавливают тигли для выращивания монокристаллов, ответственные детали контрольно-измерительных приборов.

До 1960 г. международным эталоном метра служил изготовленный из платиноиридиевого сплава брусок, находящийся в Международном бюро мер и весов в Севре. На одной из плоскостей этого бруска нанесены два штриха, на расстоянии 1 м друг от друга.

*Родий и рутений*, наряду с палладием, используют для защитных покрытий контактов, а родий в сплаве с платиной – для термопар.

*Осмий* – компонент сверхтвёрдых и износостойких сплавов с иридием (детали особо точных приборов, прецизионно малые контакты), с вольфрамом и молибденом (катоды термоионных диодов).

### **Остальные металлы по порядку таблицы Менделеева**

*Литий* применяют в качестве анодов гальванических элементов и аккумуляторов; ЭДС одного литиевого элемента больше 3 В.

*Бериллий* используют для повышения прочности и упругости меди (бериллиевая бронза). Бериллий слабо поглощает рентгеновское излучение, поэтому из него изготавливают окошки рентгеновских трубок (через которые излучение выходит наружу). Бериллий обладает самой высокой электропроводностью из всех металлов при температуре жидкого азота (77,4 К), однако дорог, дефицитен и сложен в обращении (очень жёсткий и ядовитый).

Пары *натрия* используются в осветительных лампах. Натрий обладает наибольшим отношением электропроводности к плотности; известны попытки делать из него очень лёгкие провода с использованием пластиковой оболочки.

*Магний* добавляют в алюминий для упрочнения (альдрей и другие сплавы), используют в патронах и смесях для термитной сварки.

*Калий* применяют для электродов химических источников тока.

Оксид *скандия* применяют в ферритах и искусственных гранатах. Ортофосфат скандия – основа флуоресцирующих составов.

Гидриды *титана* и дисульфид  $TiS_2$  применяют в источниках тока; титанаты – основной компонент конденсаторной керамики.

*Марганец* используют в манганинах, ферритах, сталях, а также в виде плёнок для защиты от коррозии.

*Кобальт* используют в качестве составной части многих магнитных и жаростойких сплавов.

*Никель* – серебристо-белый коррозионно-устойчивый металл. Он широко применяется в электровакуумной технике в качестве материала для арматуры электронных ламп и некоторых типов катодов. Кроме этого никель используют в качестве компонента ряда магнитных и проводниковых сплавов, в аккумуляторах, а также для защитных и декоративных покрытий изделий из железа.

*Цинк* используют в качестве электродов гальванических элементов и аккумуляторов и для металлизации бумаги в конденсаторах. Цинком покрывают железо для защиты от коррозии, он входит в состав латуни и припоев для пайки алюминия.

*Галлий* входит в состав полупроводников и легкоплавких припоев.

Пары *рубидия* используют в разрядных трубках и лампах низкого давления. *Стронций* входит в состав геттеров и эмиссионных покрытий радиоламп. *Иттрий* – компонент сверхпроводниковой керамики; оксид иттрия, активированный *европием*, – красный люминофор цветных телевизоров. Диоксид *циркония* – пьезоэлектрик, в виде монокристаллов (фианит) используется в лазерах.

*Кадмий* используют в качестве электродов гальванических элементов и аккумуляторов, а также в составе бронз и легкоплавких припоев и для антикоррозионных покрытий.

*Индий* используют как контактный материал для подключения к кристаллам, акцепторную примесь и составную часть полупроводников, добавку в легкоплавкий припой и легкоплавкие сплавы, применяемые в предохранителях.

*Олово* входит в состав бронз, оловянно-свинцовых и оловянно-цинковых припоев; оловянную и оловянно-свинцовую фольгу используют в качестве электродов конденсаторов.

*Сурьму* добавляют в пластины свинцовых аккумуляторов и в припой; она также используется как составная часть полупроводниковых соединений.

*Цезий* – компонент различных фотокатодов, фотоэлементов, фотоэлектронных умножителей и электронно-лучевых трубок.

*Барий* в сплаве с алюминием – основа геттеров (газопоглотителей для электровакуумной техники); титанат бария используют в пьезоэлементах, в малогабаритных конденсаторах и в лазерах.

*Лантан* – легирующая добавка к алюминиевым, никелевым, кобальтовым сплавам; интерметаллид  $\text{LaNi}_5$  применяют в

аккумуляторах; оксисульфид и алюминат лантана – компоненты люминофоров.

*Редкоземельные металлы (неодим, самарий, гадолиний и др.)* используют при изготовлении постоянных магнитов, люминофоров, лазерных кристаллов; *прометий* – как источник радиоактивного излучения в миниатюрных атомных батарейках; *диспрозий* в соединении с йодом ( $DyI_3$ ) – в лампах для уличного освещения.

*Гафний* применяется в качестве электродов катодных трубок и в газоразрядных трубках высокого давления. Оксид гафния – наилучший материал для изоляции в интегральных микросхемах.

*Ртуть* используют для изготовления жидких катодов ртутных выпрямителей; контактов датчиков, переключающихся при изменении наклона и давления. Парами ртути наполняют колбы газоразрядных ламп (ртутных, люминесцентных, ультрафиолетовых).

*Таллий* – компонент полупроводников.

*Свинец* используют для оболочек кабелей, прокладываемых в условиях агрессивных воздействий (в шахтах, морской воде и т. п.), пластин аккумуляторов, защиты от радиации, в припоях.

*Висмут* используют в легкоплавких припоях. Сплавы висмута и марганца идут на изготовление мощных постоянных магнитов.

*Торий* покрывают вольфрамовые электроды для аргоно-дуговой сварки.

## 2.6 Повышение сопротивления проводников на высоких частотах (скин-эффект)

На высоких частотах наблюдается неравномерное распределение электрического тока по сечению проводников – плотность тока максимальна на поверхности и убывает по мере проникновения в глубь проводника. Это явление получило название **поверхностного эффекта** или **скин-эффекта** (англ. *skin* – кожа). Причина скин-эффекта – воздействие на ток магнитного поля, создаваемого этим током.

При прохождении электрического тока магнитное поле возникает как вне проводника, так и внутри него, причём по отношению к этому полю различные участки сечения провода находятся в неодинаковых условиях. Потокосцепление максимально внутри, на центральной оси и минимально для поверхностных слоёв

проводника. При протекании переменного тока, в результате непрерывного изменения его силы, возникает электродвижущая сила (ЭДС) самоиндукции, которая препятствует этому изменению. ЭДС самоиндукции проявляется в виде индуктивного сопротивления, она максимальна на оси проводника и вытесняет ток на поверхность. Таким образом, центральная часть сечения проводника при прохождении по нему переменного тока недоиспользуется, сопротивление провода  $r_{\sim}$  больше, чем его сопротивление  $r_{\text{п}}$  при постоянном токе. Если проводник плоский и толстый, то график проникновения тока вглубь его сечения описывается экспонентой (рисунок 2.3), если круглый – более сложной формулой.

За глубину проникновения переменного тока в проводник принимают расстояние  $\Delta$ , на котором плотность тока уменьшается

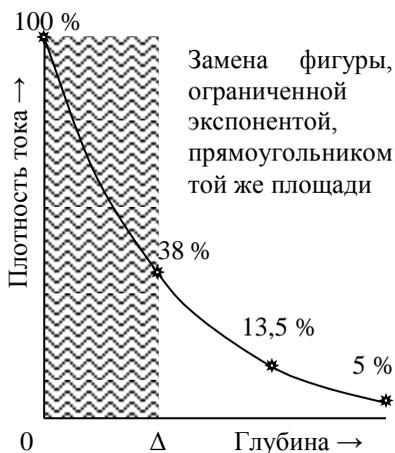


Рисунок 2.3 – Проникновение переменного тока в металл

в  $e \approx 2,72$  раза по отношению к своему значению на поверхности. При этом фигуру, ограниченную экспонентой и координатными осями, условно заменяют прямоугольником той же площади. Плотность тока на глубине  $\Delta$  составляет 38 % от плотности тока на поверхности, на глубине  $2\Delta$  – 13,5 %, а  $3\Delta$  – 5 %, однако, для упрощения расчётных формул считают, что до глубины  $\Delta$  плотность тока такая же, как на поверхности, а глубже – тока нет.

С ростом частоты «вытеснение» тока к поверхности проводника проявляется сильнее, т. к. ЭДС самоиндукции возрастает пропорционально частоте. Степень проявления поверхностного эффекта зависит не только от частоты  $f$ , но и от магнитной проницаемости материала провода  $\mu$ , а также от его удельной электропроводности  $\gamma$ .

Глубина  $\Delta$  проникновения переменного тока в металл

$$\Delta = 1/\sqrt{\pi f \mu_0 \mu \gamma},$$

где  $f$  – частота переменного тока, Гц;  
 $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м  
 $\mu$  – относительная магнитная проницаемость;  
 $\gamma$  – удельная электропроводность, См/м.

Приблизительные значения глубины проникновения переменных токов некоторых частот в основные проводниковые материалы приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Глубина проникновения переменных токов в металлы  
 В миллиметрах

Частота тока, Гц	50	400	$3,4 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^5$	$10^7$
Медь	9,5	3,6	1,1	0,1	0,02
Алюминий	12	4,2	1.4	0,13	0,027
Железо (сталь)	2,8	1	0,3	0,03	0,006

Наиболее сильно поверхностный эффект наблюдается в железе (стали), т. к. это магнитный материал. При высоких частотах плотность тока во всех частях сечения, за исключением тонкого поверхностного слоя, практически равна нулю. В радиотехнике для плоских проводников используют специальную характеристику – сопротивление квадрата поверхности  $r_{\square}$ , определяемое в омах.

## 2.7 Применение тонких металлических плёнок

Плёнки применяют для защиты металлов от коррозии, а также с целью использования поверхностного эффекта. Кроме того, металлические плёнки широко используются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем. Тонкие плёнки получают методами электролитического осаждения, а также конденсации металлов и сплавов в высоком вакууме; их электрические свойства могут значительно отличаться от свойств объёмных образцов исходных проводниковых материалов.

В зависимости от условий конденсации металла структура образующихся плёнок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный

конденсат) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные плёнки). Структура плёнок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации. Тонкие плёнки на ранних стадиях конденсации имеют островковую структуру, т. е. при малом количестве осажденного металла его частицы располагаются на диэлектрической подложке в виде отдельных разрозненных зёрен – островков.

Электропроводность плёнки возникает ещё до образования соединительных мостиков между этими островками. Под действием электрического поля некоторые быстрые электроны, благодаря волновым свойствам, могут «туннелировать» – проникать через узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем и сплошного однородного слоя. Но и в сплошной плёнке удельное сопротивление материала больше, чем удельное сопротивление исходного металла, что является следствием высокой концентрации дефектов – вакансий, дислокаций, границ зёрен – образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства плёнок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов.

Другая причина изменения свойств материала в плёночном состоянии связана с возрастающей ролью поверхностных процессов по сравнению с объёмными в том случае, когда по мере уменьшения толщины плёнки, эта толщина становится сравнимой с длиной электромагнитной волны де Бройля.

Для сравнительной оценки проводящих свойств тонких плёнок пользуются параметром **сопротивление квадрата**  $r_{\square}$  (единица измерения – Ом). Оно численно равно сопротивлению участка плёнки, длина которого равна его ширине, при прохождении тока через две его противоположные стороны параллельно поверхности подложки. В тонкоплёночных резисторах обычно применяют плёнки с поверхностным сопротивлением от 500 до 1000 Ом. В качестве резистивных материалов наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплав никеля с хромом. Плёночные резисторы из чистых металлов отличаются повышенной стабильностью параметров.

## 2.8 Электропроводность металлических сплавов

В технике широко применяются металлические сплавы, среди которых можно выделить три разновидности: твёрдые растворы, интерметаллиды и смеси неоднородных кристаллов.

**Твёрдые растворы** образуют металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры и способные легко смешиваться друг с другом. При образовании твёрдого раствора сохраняется кристаллическая решётка металла-растворителя, изменяется лишь её период. Многие металлы смешиваются в любых пропорциях, т. е. образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. Как при добавлении атомов  $B$  к металлу  $A$ , так и при добавлении атомов  $A$  к металлу  $B$  остаточное сопротивление увеличивается; в непрерывном ряду твёрдых растворов удельное сопротивление сплава тем больше, чем дальше по своему составу он отстоит от чистых компонентов. Особенность электрических характеристик твёрдых растворов состоит в том, что остаточное сопротивление может во много раз превышать тепловую составляющую ( $\rho_0 \gg \rho_T$ ), в результате чего сопротивление сплавов многократно возрастает, по сравнению с сопротивлением компонентов. Чем больше удельное сопротивление сплава, тем меньше его температурный коэффициент  $\alpha_p$ . У твёрдых растворов температурный коэффициент сопротивления снижается в сотни и тысячи раз и даже может стать отрицательным, т. е. с увеличением температуры сопротивление некоторых сплавов может снижаться.

Как правило, остаточное сопротивление  $\rho_0$  достигает своего максимального значения при равном содержании каждого из компонентов; для многих двухкомпонентных сплавов изменение удельного электрического сопротивления  $\rho$  в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью, получившей название закон Нордгейма (парабола на [рисунке 2.4](#)).

Некоторые сплавы имеют тенденцию образовывать упорядоченные структуры, если при их изготовлении выдержаны определенные пропорции в составе и режим остывания, при котором обеспечивается правильное чередование атомов в кристаллической решетке. Эти сплавы называют **интерметаллидами**; их состав записывают химической формулой. Причина правильного чередования атомов в кристалле интерметаллида заключается

в более сильной химической связи между разнородными атомами, чем между однородными.

Упорядочение структуры происходит ниже некоторой характеристической температуры, называемой критической (или температурой Курнакова).

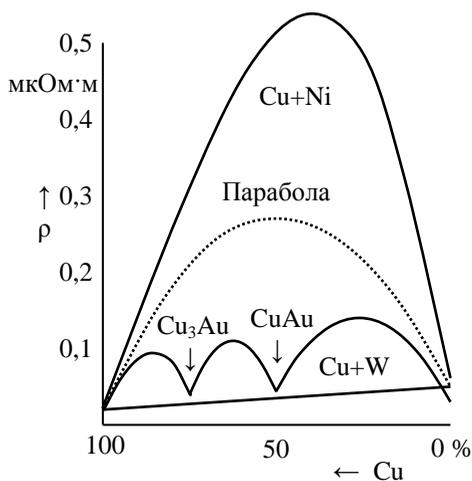


Рисунок 2.4 – Закон Нордгейма и варианты его проявления

Например, сплав, из 50 % атомов Cu и 50 % атомов Zn ( $\beta$ -латунь), обладает объёмно центрированной кубической структурой. При  $t > 360$  °C атомы меди и цинка распределены по узлам решётки случайным образом. Ниже этой критической температуры сплав упорядочивается в виде кристалла, атомы меди располагаются в вершинах куба, а атомы цинка – в центре кубических ячеек. Образование упорядоченных структур сопровождается

существенным снижением удельного сопротивления твёрдого раствора. Подобные факты являются убедительным подтверждением квантовой теории электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твёрдых тел является не столкновение свободных электронов с атомами решётки, а рассеяние их на дефектах структуры, ответственных за нарушение симметрии. При упорядочении твёрдого раствора восстанавливается периодичность электростатического поля атомного остова решётки, благодаря чему увеличивается длина свободного пробега электронов и практически полностью исчезает добавочное сопротивление, обусловленное рассеянием на микронеоднородностях сплава.

Интерметаллидами являются сплавы CuAu и Cu<sub>3</sub>Au (см. рисунок 2.4), температурная характеристика удельного сопротивления сплава меди с золотом состоит из трёх парабол с провалами между ними, глубина провалов близка к сопротивлению исходных составляющих – меди и золота.

Существует немало металлических систем, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворяются друг в друге. Они при застывании образуют **смесь кристаллов** каждого из компонентов. Удельное сопротивление таких сплавов в первом приближении линейно изменяется с изменением состава, т. е. возрастает пропорционально содержанию металла, имеющего большее значение  $\rho$ . Примером такой композиции является соединение меди с вольфрамом (см. линию Cu+W на [рисунке 2.4](#)), здесь парабола отсутствует, она превратилась в прямую линию.

В сплавах, содержащих переходные, а особенно ферромагнитные металлы наблюдается существенное искажение параболы, при этом её вершина смещается в сторону большего количественного состава магнитных атомов, что видно на примере медно-никелевых сплавов (см. линию Cu+Ni на [рисунке 2.4](#)).

## 2.9 Сплавы высокого сопротивления

Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения  $\rho$  в нормальных условиях составляют не менее 0,3 мкОм·м. Их применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение температурного коэффициента сопротивления  $\alpha_\rho$ , а также малая термоЭДС относительно меди. Нагревательные сплавы должны длительно работать на воздухе без разрушения при температурах не менее 1000 °С.

Наиболее распространёнными в электротехнике являются сплавы на медной основе – манганины и константаны, а также на основе железа – хромоникелевые (нихромы) и хромоалюминиевые (фехрали).

**Манганины** названы по латинскому наименованию марганца (лат. *manganum* – желтоватый). Используют две группы манганинов, различающихся количеством марганца. В первой группе манганинов марганца немного, а основным металлом является медь, например, сплавы состава 85 % Cu, 12 % Mn и 3 % Ni имеют удельное электрическое сопротивление  $\rho = 0,42 \dots 0,48$  мкОм·м, температурный

коэффициент сопротивления  $\alpha_p = (5...30) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , термоЭДС в контакте с медью 1–2 мкВ/К. Во второй группе, так называемых радиоманганинов, марганец – основной металл, его количество может превышать 60 %, например, сплав 60 % Mn, 30 % Ni и 10 % Cu имеет удельное электрическое сопротивление  $\rho = 2,05 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$  и отрицательное значение температурного коэффициента сопротивления,  $\alpha_p = -10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Есть манганины с  $\alpha_p = 0$ . Манганины применяют для шунтов и добавочных сопротивлений электроизмерительных приборов, а также образцовых резисторов. Манганины легко вытягиваются в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм, из них прокатывают ленты толщиной 0,01–1 мм и шириной 10–300 мм.

Для получения малого  $\alpha_p$  и высокой стабильности сопротивления во времени манганины подвергают специальной термической обработке – отжигу при температуре 350–550 °С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

**Константаны** (лат. *constantis* – постоянный) содержат 39–41 % никеля (с кобальтом) и 1–2 % марганца, остальное медь. Значение  $\alpha_p$  константанов близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак. Константаны хорошо поддаются обработке, их можно вытягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганинов. Константаны применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400–450 °С. При нагреве константана на его поверхности образуется плёнка оксида, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, если только напряжение между соседними витками не превышает одного вольта. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для получения гибкой и прочной оксидной плёнки требуется быстрый (не более 3 с) нагрев константановой проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Константаны в паре с медью Cu или железом Fe создают большую термоЭДС. Это затрудняет использование константановых резисторов в измерительных схемах, зато константаны с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для

измерения температуры до 600 °С. Константаны чувствительны к механическому давлению и используются в тензодатчиках.

**Нихромы** различных марок содержат 55–78 % никеля, 15–23 % хрома, 1,5 % марганца, остальное железо. Их используют для изготовления нагревательных элементов электрических паяльников, плиток и печей с рабочей температурой до 1100 °С. Из нихромов можно протягивать тонкую (до 20 мкм) проволоку и прокатывать тонкую ленту. Оксидные плёнки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками. Тонкие плёнки из нихромов широко применяются для изготовления тонкоплёночных резисторов, в частности, резисторов интегральных микросхем. Их получают путём испарения и конденсации в вакууме.

**Фехралы** различных марок содержат 12–25 % хрома, 3,5–5,5 % алюминия, 0,7 % марганца, 0,6 % никеля, остальное железо. Они дешевле нихромов и отличаются большей жаростойкостью (их можно нагревать до 1200 °С), но в то же время хрупкостью и твёрдостью. Из фехралей изготавливают нагреватели для промышленных электропечей большой мощности.

Высокую жаростойкость нихромов и фехралей обеспечивает плотная оксидная плёнка, образуемая на поверхности при соединении атомов никеля, хрома и алюминия с атомами кислорода. Эта плёнка защищает сплав от дальнейшего окисления, не растрескивается при циклическом нагреве и остывании благодаря тому, что её коэффициент температурного расширения близок к коэффициенту температурного расширения сплава.

## 2.10 Контактная разность потенциалов и термоЭДС

В 1797 году итальянский физик Алессандро Вольта, совершенствуя опыты профессора анатомии Луиджи Гальвани, заметил, что «при простом соприкосновении различных проводящих веществ возбуждается электричество», т. е. открыл явление контактной разности потенциалов. Вскоре он из «нескольких неэлектрических тел, выбранных из самых лучших

проводников», построил прибор, «обладающий бесконечным зарядом и постоянным импульсом электрического флюида», настолько мощный, что от этого «вольтова столба» смогли зажечь «вольтову дугу» – один из самых ярких источников света.

При контакте проводников электроны переходят к тому, в котором они могут находиться с наименьшим уровнем энергии. В результате такого перехода один проводник заряжается положительно, а другой – отрицательно; контактная разность потенциалов между двумя проводниками может достигать нескольких вольт. Контактная разность потенциалов может явиться причиной электрохимической коррозии (разрушение алюминия в контакте с медью). Значение контактной разности потенциалов максимально при низкой температуре и уменьшается с ростом теплового движения электронов; зависимость контактной ЭДС от температуры используют в **термопарах**. Термопару спаивают или сваривают из двух различных проводников в двух местах, при этом образуется замкнутая электрическая цепь. Если температура спаев разная, то значения контактной ЭДС тоже разные. Эта разница вызывает ток, называемый термоэлектрическим; если цепь разорвать, то в любом месте мы обнаружим разность потенциалов, которую называют термоэлектродвижущей силой. Явление термоэлектричества открыл Томас Йоган Зеебек в 1821 г.

Термопары широко применяют для измерения температуры. При точных измерениях используют специальные сплавы, а температуру

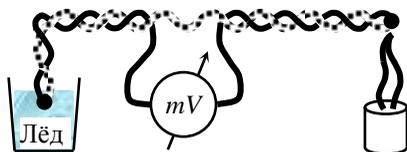


Рисунок 2.5 – Измерение температуры с помощью термопары

одного из спаев стабилизируют, помещая в тающий лёд или термостат, как показано на рисунке 2.5. Для измерения температур применяют следующие сплавы:

копель (56 % Cu и 44 % Ni); алюмель (94,5 % Ni, остальное – Al, Si, Mn и Co); хромель (90,5 % Ni и 9,5 % Cr); никросил (83,5 % Ni, 13,7 % Cr, 1,2 % Si); нисил (95 % Ni, 4,2 % Si); платинородий (6, 10, 13 или 30 % Rh, остальное – Pt); вольфрамрений (5 или 20 % Re, остальное – W). Средние значения термоЭДС (измеряют в мкВ/К) и температурный диапазон применения

термопар приведены в таблице 2.3. В холодном спае ток направлен от первого материала ко второму, в горячем – наоборот.

Большие значения удельной термоЭДС можно получить при использовании сплавов, имеющих сложную зонную структуру и обладающих свойствами полупроводников. Эти сплавы используют в **термоэлементах** для непосредственного преобразования тепловой энергии в электрическую (см. [подразд. 3.1](#)).

Паразитные термоЭДС могут нарушить работу электроизмерительных приборов и других устройств, использующих сигналы с малым значением напряжения. Здесь следует подбирать материалы, имеющие малые значения контактной разности потенциалов и термоЭДС.

Таблица 2.3 – Основные характеристики термопар

Термопара	Название	Тип МЭК	ТермоЭДС, мкВ/К	Диапазон, °С,	
				от	до
Медь-константан	ТМК	<i>T</i>	~50	200	350
Железо-константан	ТЖК	<i>J</i>	~60	200	600
Хромель-копель	ТХК	<i>L</i>	~75	200	600
Хромель-алюмель	ТХА	<i>K</i>	~40	200	1000
Никросил-нисил	ТНН	<i>N</i>	~30	-270	1300
Платинородий (10 % Rh)-платина	ТПП10	<i>S</i>	~12	0	1300
Платинородий (13 % Rh)-платина	ТПП13	<i>R</i>	~12	0	1300
Платинородий (30 % Rh)-платинородий (6 % Rh)	ТПР	<i>B</i>	~12	200	1700
Вольфрамрений (5 % Re)-вольфрамрений (20 % Re)	ТВР	A-1, A-2, A-3	~10	0	2200 1800

## 2.11 Сплавы различного назначения

**Сплавы тугоплавких металлов** применяют из-за улучшенных механических свойств и увеличенного электрического сопротивления. Используют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также танталовольфрамные сплавы. Изменением содержания компонентов удается получать необходимые механические свойства и пластичность при требуемых электрических и термических свойствах изделия. Например, при сплавлении молибдена и

вольфрама, образующих непрерывный ряд твёрдых растворов, тугоплавкость несколько снижается, зато удельное сопротивление увеличивается при сохранении твёрдости. Сплав вольфрама с добавками рения характеризуется значительным повышением температуры рекристаллизации по сравнению с чистым вольфрамом.

Сплавы вольфрама с рением и осмием применяют для изготовления нитей накаливания осветительных электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Удельное сопротивление сплавов больше, и нити можно делать толще. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок.

Проводниковые сплавы **железа, никеля и кобальта**, содержащие 54 % Fe, 29 % Ni и 17 % Co, под названием **ковар**, широко применяют для изготовления выводов из колб электровакуумных приборов. Они имеют температурный коэффициент линейного расширения в диапазоне  $(4,4-5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и предназначены для впаивания в стекло вместо вольфрама и молибдена. Тонкая, плотная и прочная плёнка окидов, образующаяся на поверхности ковара при нагреве, хорошо растворяется в стекле и обеспечивает надёжный спай без микротрещин.

Сплав Fe с 36 % Ni под названием **инвар** (лат. *invariabilis* – неизменный) обладает малым температурным коэффициентом линейного расширения. Из инвара изготавливают главным образом детали измерительных приборов очень высокой точности, в частности маски для цветных электронно-лучевых трубок телевизоров и мониторов. Выпускается также суперинвар (64 % Fe, 32 % Ni, 4 % Co) и нержавеющей инвар (54 % Co, 37 % Fe, 9 % Cr). Все инвары магнитны.

**Конструкционные стали и чугуны** представляют собой сплавы железа с углеродом, их применяют для изготовления различных деталей, а также корпусов электродвигателей, электрических аппаратов и другого электрооборудования. Здесь сочетаются дешевизна, прочность и эффективная защита от электромагнитных полей.

В сталях содержание углерода до 2,14 %, в чугунах – больше; и те и другие могут быть как магнитными, так и немагнитными. Примерный состав немагнитного чугуна: 2,6–3 % углерода, 2,5 % кремния, 5,6 % марганца, 9–12 % никеля, остальное – железо.

Магнитная проницаемость такого чугуна  $\mu = 1,03$ , удельное электрическое сопротивление  $\rho = 1,4$  мкОм·м, предел прочности при изгибе 250–350 МПа. Примерный состав немагнитной стали: 0,25–0,35 % углерода, 22–25 % никеля, 2–3 % хрома, остальное – железо. Предел прочности такой стали при изгибе составляет 700–800 МПа, её магнитная проницаемость  $\mu = 1,05 \dots 1,2$ .

**Припой** – специальные сплавы для соединения металлов пайкой с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке место соединения и припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твёрдым. С помощью флюса припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом основной металл частично растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припои принято делить на две группы – мягкие и твёрдые. К мягким относят оловянно-свинцовые припои (ПОС) с добавками кадмия, висмута, сурьмы; температура их плавления не превышает 300 °С, предел прочности при растяжении составляет 16–100 МПа. Твёрдые припои для пайки меди – медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр); для пайки алюминия – цинк-оловянно-медный (марки А), цинк-оловянный (ЦО-12) и цинк-алюминиевый (ЦА-15); температура плавления твёрдых припоев превышает 400 °С, а механическая прочность находится в пределах от 100 до 500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой электропроводности, механической прочности и коррозионной устойчивости спая, а также стоимости.

Наибольшая электропроводность у серебряных припоев.

## 2.12 Сверхпроводниковые материалы

В 1908 г. Хейке Камерлинг-Оннес получил жидкий гелий, а в 1911 г. открыл сверхпроводимость (Нобелевская премия 1913 г.).

При охлаждении до определённой температуры, называемой температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$ , некоторые вещества скачкообразно теряют электрическое сопротивление. Если в кольце

из сверхпроводника индуцировать электрический ток, то он не будет затухать в течение длительного времени. По скорости уменьшения наведенного тока было оценено, что удельное электрическое сопротивление материалов в сверхпроводящем состоянии составляет около  $10^{-26}$  Ом·м, что в  $10^{17}$  раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре. Напомним, что механизм сверхпроводимости заключается в совместном движении электронов куперовских пар (см. [подразд. 2.1](#)). При нагреве сверхпроводника выше критической температуры  $T_C$  происходит разрыв всех куперовских пар и сверхпроводимость исчезает.

Исследуя поведение сверхпроводников в магнитном поле, обнаружили, что внешнее магнитное поле не проникает в толщу образца, затухая в его тончайшем слое, а силовые линии поля огибают сверхпроводник. Здесь следует вспомнить опыт В. К. Аркадьева с магнитом, парящим над кольцом из сверхпроводника. Это явление, получившее название эффекта Мейснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, глубину проникновения которого оценивают в пределах от  $10^{-7}$  до  $10^{-8}$  м (скин-эффект, см. [подразд. 2.6](#) и [рисунок 2.3](#)). Состояние сверхпроводимости может быть

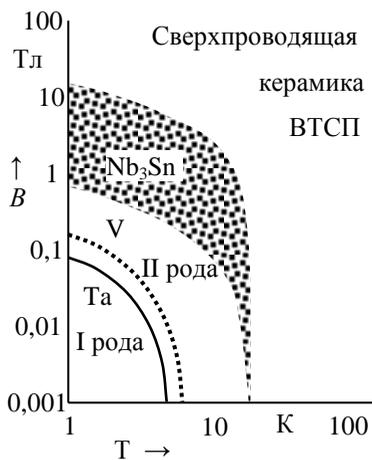


Рисунок 2.6 – Диаграммы состояний сверхпроводников

разрушено, если индукция магнитного поля превысит некоторое критическое значение  $B_C$ . По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной проводимости под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода (рисунок 2.6).

Сверхпроводники I рода теряют сверхпроводимость скачкообразно, как только индукция магнитного поля достигнет критического значения; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния тантала Ta показана на рисунке 2.6 сплошной линией.

Сверхпроводники II рода переходят из одного состояния в другое постепенно; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния ванадия V показана на [рисунке 2.6](#) пунктирной линией. Для сверхпроводников II рода различают нижнюю и верхнюю границы значений критической индукции; в интервале между ними материал находится в промежуточном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы; такой интервал для станнида ниобия  $Nb_3Sn$  показан на [рисунке 2.6](#) в виде заштрихованной зоны. Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода, однако, материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхнего значения критической индукции. Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решётки, границами зёрен, пластической деформацией и т. п., не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое.

Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если его сила превышает некоторое критическое значение  $I_C$ , а также при совместном действии этих факторов. Это ограничивает пропускную способность сверхпроводников в силовой электротехнике, но даёт возможность управления протеканием тока с помощью магнитного поля в микроэлектронных устройствах.

Техническое применение нашли **интерметаллические сплавы ниобия** (электропроводность интерметаллидов, см. [подразд. 2.8](#) и [рисунок 2.4](#)), а также **сверхпроводящая керамика**.

Из сплавов ниобия следует отметить станнид  $Nb_3Sn$  (критические параметры 18,3 К и 24,5 Тл), галлид  $Nb_3Ga$  (20,3 К и 34 Тл), а также германид  $Nb_3Ge$  (21–24,3 К и 37 Тл).

Для получения станнида ниобия тонкая ниобиевая проволока или полоска фольги пропускается через расплавленное олово, на её поверхности образуется кристаллическая плёнка интерметаллида. Эта плёнка хрупкая и такие сверхпроводники используются в виде нитей в медном (бронзовом) проводе, как в матрице.

**Высокотемпературная сверхпроводящая керамика (ВТСП).** В конце 1986 г. Карл Мюллер и Йоханес Беднорц, работая в исследовательской лаборатории *IBM* в Цюрихе, обнаружили, что керамический проводник, построенный из атомов лантана, бария, меди и кислорода, имеет температуру перехода в сверхпроводящее

состояние, равную 35 К, причём лёгкое перемещение электронов ограничено проводящими слоями  $\text{CuO}_2$ ; в направлении, перпендикулярном этим слоям, электропроводность очень низкая. Вскоре исследовательские группы в разных странах мира изготовили керамические материалы с температурой перехода от 90 до 100 К, например иттрий-бариевый купрат  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , которые способны оставаться сверхпроводниками II рода в магнитных полях до 20 Тл. Эти материалы получили название высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), т. к. их можно изучать и использовать при охлаждении сравнительно недорогим жидким азотом (77,4 К). Купратные высокотемпературные сверхпроводники представляют собой многочисленный класс и наиболее изучены; рекордные цифры 135 К для содержащих ртуть. Однако теория высокотемпературной сверхпроводимости пока не сложилась. Изучаются и другие варианты ВТСП. В 2018 г. при охлаждении наноструктурированного серебра на золотой подложке удалось получить температуру сверхпроводящего перехода 236 К.

#### **Применение сверхпроводниковых материалов.**

Сверхпроводящие элементы и устройства находят всё более широкое применение для получения сверхсильных магнитных полей, регистрации инфракрасного излучения, измерения слабых магнитных потоков и сверхмалых напряжений и токов, а также в процессорах и памяти компьютеров в виде тонкоплёночных **джозефсоновских контактов**, имеющих очень малые времена переключения, ничтожные потери мощности и большие объёмные плотности монтажа.

Провода из высокотемпературной сверхпроводниковой керамики изготавливаются по технологии «порошок в трубе» в оболочке из серебра с добавкой 10 % золота. Перспективны опыты по поиску заменителей золота, а также по замене серебра никелем.

### **2.13 Неметаллические токопроводящие материалы**

Кроме металлов и металлических сплавов в качестве токопроводящих, контактных и резистивных материалов широко используют углеродные проводники, различные электропроводящие композиции, а также электропроводящие оксиды.

**Углерод** используют в проводниковых целях в виде электротехнического угля, электрографита, пиролитического

углерода, фуллеренов, углеродных нанотрубок, плёнок графенов, а также в составе композиционных проводниковых материалов.

**Электротехнический уголь** получают путём измельчения углеродистого сырья (кокс, природный графит, сажа, антрацит) в порошок, смешения его со связующими веществами, формования и обжига; это прочный и твёрдый аморфный материал, содержащий мелкие кристаллики углерода. **Электрографит** получают дальнейшим обжигом электротехнического угля при температуре свыше 2700 °С. Под действием высокой температуры выжигаются все загрязнения, из первоначальных мелких кристалликов образуются большие группы в форме чешуек, существенно возрастают электро- и теплопроводность, материал становится мягче, возрастает химическая стойкость. Для увеличения электропроводности в электроуголь и электрографит добавляют медь, для уменьшения коэффициента трения – различные смазочные материалы.

**Пиролитический** углерод получают путём нагрева паров углеводородов в вакууме или инертном газе, при их разложении углерод плотной плёнкой оседает на подложку. По такой технологии изготавливают постоянные и переменные угольные резисторы.

**Фуллерены** (получены в 1990 г., Нобелевская премия 1996 г.) представляют собой сферические и эллипсоидные структуры с толщиной стенки в один атом углерода. Наиболее изучен фуллерен  $C_{60}$ , представляющий собой полый шар, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников (см. футбольный мяч). Углеродные **нанотрубки** также имеют стенки толщиной в один слой атомов углерода, у них могут быть открытые и закрытые концы, они могут ветвиться, а также образовывать кольца. Углеродная плёнка графен (получен в 2004 г., Нобелевская премия 2010 г.) толщиной в один атом также является проводником.

Область применения углеродных проводников – щётки электрических машин, скользящие токосъёмники и другие контактные детали, от которых требуется несхватываемость с застывающим расплавленным металлом, а также электроды мощных осветительных ламп, гальванических ванн и химических источников тока. Фуллерены, нанотрубки и однослойные графены применяются в качестве проводниковых материалов наноэлектроники.

**Электропроводящие композиции** представляют собой смеси мелких кристалликов, скреплённых между собой неорганической или органической связкой; их электрические свойства зависят от состава. Особенности всех композиционных материалов является зависимость электропроводности от частоты. В ряде случаев заметно выражена нелинейность – непропорциональность между током и напряжением. В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые оксиды и карбиды.

**Керметами** называют металлокерамические композиции, в которых мелкие кристаллики керамики связаны между собой металлом; примером такой композиции может служить уже рассмотренный сплав альдрей (см. [подразд. 2.4](#)). При изготовлении силовых контактов широкое применение нашла композиция Ag+CdO с содержанием оксида кадмия 12–20 % по массе. Керметы применяют для изготовления тонкоплёночных резисторов. Достоинством керметных плёнок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. В толстоплёночных интегральных микросхемах используют резисторы, получаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок с зёрнами 3–5 мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление плёнок зависит от процентного содержания проводящих компонентов, а также от режима спекания.

**Контактолы** представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. Токопроводящим наполнителем контактолов являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия, золота, рутения). В качестве связующего вещества используют различные синтетические смолы (фенолформальдегидные, кремнийорганические, эпоксидные, и др.). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон и т. п.).

Контактолы используют в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей для получения электрических соединений между металлами, а также для контактов металлов с полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования помещений и приборов от помех, для

токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках, в гибких волноводах и других изделиях электронной промышленности.

Из токопроводящих паст методом экструзии изготавливают толстоплёночные резисторы переменного сопротивления, а также подстроечные резисторы.

**Электропроводящие оксиды** можно использовать в качестве контактных и резистивных слоёв. Наибольший практический интерес в этом плане представляет диоксид олова  $\text{SnO}_2$ , в радиоэлектронике он используется преимущественно в виде тонких плёнок. Такие плёнки получают различными способами: термическим вакуумным испарением и конденсацией с последующим отжигом на воздухе, окислением плёнок металлического олова, осажденного на диэлектрическую подложку, реактивным катодным или ионно-плазменным распылением и другими методами.

Тонкие плёнки диоксида олова  $\text{SnO}_2$  обладают ценным оптическим свойством – высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра. Повышенная электрическая проводимость позволяет применять их в качестве прозрачных электропроводящих слоёв электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, а также в качестве электропроводящих покрытий внутренних стенок стеклянных баллонов некоторых электровакуумных приборов – кинескопов, передающих телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения и др. Плёнки оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  находят аналогичное применение, однако только в устройствах, работающих в видимой части спектра.

## 2.14 Материалы для нанопроводов

Микроминиатюризация электронных устройств является мощнейшим стимулом для развития нанотехнологии, а микроэлектроника на наших глазах превращается в наноэлектронику. Замена в микросхемах алюминиевых проводников на медные, в том числе и монокристаллические, является одним из способов уменьшения габаритов, однако перспективными направлениями создания нанопроводов являются применение углеродных нанотрубок, а также некоторых неорганических и органических соединений.

В качестве неорганических материалов для нанопроводов применяют кремний Si (поликристаллический, легированный), фосфид InP и арсенид InAs индия, оксид цинка ZnO и другие полупроводниковые соединения. Нанопровода из монокристаллов ZnO выращивают на сапфировых подложках, используя в качестве катализаторов мельчайшие капельки золота. Нанопровода из InP выращивают на металлических подложках и покрывают изоляцией из поли(3-гексилтиофена). Нанопровода из композиции нитрида GaN и фосфида GaP галлия не требуют изоляции; один из материалов является сердцевинной, а второй – оболочкой. При изготовлении проводов из комбинации (InGa)N / GaN их подвергают окислению, в результате чего на поверхности дополнительно образуется слой Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Нанопровода из силицида никеля NiSi выращивают прямо на кремниевой подложке, они отличаются низким удельным сопротивлением (~100 нОм·м) и большой плотностью тока разрушения (свыше 10<sup>12</sup> А/м<sup>2</sup>). Небольшим сопротивлением (~ 5,3 мкОм·м) обладают нанопровода из силицида титана TiSi<sub>2</sub>. При их изготовлении титановая пудра взаимодействует с кремниевой подложкой в присутствии кислорода, в результате получается монокристаллическая сердцевина TiSi<sub>2</sub>, изолированная аморфным слоем SiO<sub>2</sub>; длина проводов составляет десятки микрометров, диаметр – от 50 до 300 нм, а плотность тока разрушения достигает 3,1·10<sup>11</sup> А/м<sup>2</sup>.

Особую трудность представляет собой разработка технологии, которая позволила бы упорядочить нанопровода в правильные ряды, типа шлейфа. Примером её преодоления служит выращивание нанопроводов из тетраэтрафурвалена (tetrathiafulvalene, TTF) – длинных органических молекул, которые проводят электричество. Молекулы TTF окружены непроводящими йодсодержащими молекулами и вместе с ними формируют плоские структуры, функционирующие как шлейф изолированных нанопроводов диаметром около 1 нм с расстоянием между проводами тоже около 1 нм.

Следует отметить, что при соединении участков кристаллов с помощью нанопроводов нет чёткой функциональной границы между активным электронным элементом и проводом, т. е. нанопровод

может не только обеспечивать электропроводность, но и быть активным участком нанoeлектронного прибора.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1 Как можно классифицировать проводниковые материалы?
- 2 В чем разница классической и волновой моделей электропроводности?
- 3 Как электропроводность металла зависит от температуры?
- 4 Как влияют на электропроводность металла примеси и дефекты?
- 5 Какие свойства меди обеспечили её широкое применение в электротехнике и электронике?
- 6 Какие преимущества и недостатки у алюминия по сравнению с медью?
- 7 В чём достоинства и недостатки железа? Что такое проводниковый биметалл?
- 8 Какие тугоплавкие металлы и для каких целей применяют в электрических и электронных устройствах.
- 9 Где и с какой целью применяют драгоценные металлы?
- 10 От чего и как зависит глубина проникновения переменного тока в металлический проводник?
- 11 Для чего и как применяют тонкие металлические плёнки?
- 12 Как влияет структура сплава на его электропроводность?
- 13 Назовите примерный состав приборных и нагревательных сплавов.
- 14 От чего и как зависят контактная разность потенциалов и термоЭДС?
- 15 Как обеспечить прочность, формоустойчивость и долговечность вольфрамовых нитей?
- 16 Состав и область применения сплавов из железа, кобальта и никеля.
- 17 Состав и особенности применения мягких и твёрдых припоев.
- 18 Как влияет магнитное поле на значение критической температуры перехода вещества в состояние сверхпроводимости? Чем различаются сверхпроводники I и II рода?
- 19 В чём особенности высокотемпературной сверхпроводимости?
- 20 В чём достоинства углеродных проводников? Как их используют?
- 21 Назовите состав и опишите область применения керметов, контактолов и проводящих оксидов.
- 22 Какие материалы используют для изготовления нанопроводов?

### 3 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Основной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства под влиянием различных внешних факторов (температуры, освещения, воздействия электрического и магнитного полей и т. д.). К полупроводникам относится большое количество веществ, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. В отличие от металлов полупроводники имеют отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления в широком интервале температур. Факт уменьшения удельного сопротивления при нагревании твёрдых тел впервые был установлен Фарадеем ещё в 1833 г. при исследовании свойств сернистого серебра, поэтому Фарадея можно считать первооткрывателем класса полупроводниковых материалов.

Долгое время полупроводники считали непригодными для целей электротехники, т. к. это «плохие проводники и плохая изоляция». Первые направления их применения – люминофоры газосветных ламп и катодно-лучевых трубок, селеновые фотоэлементы, купроновые (купроксные) и селеновые выпрямители, термоэлектрические генераторы, а также материалы на основе карбида кремния (силит, вилит, тирит). Здесь следует отметить опыты Олега Владимировича Лосева с кристаллами карбида кремния и созданный им в 1922 г. полупроводниковый радиоприемник «кристадин». Однако подлинным началом полупроводниковой революции в электронике следует считать середину 20 века. В 1947 г. группе учёных *Bell Telephone Laboratories* под руководством Уильяма Шокли удалось получить первую модель **транзистора** с точечными контактами – полупроводниковый усилитель (англ. *transfer resistance*).

В 1951 г. Шокли представил первый трехслойный германиевый **транзистор**, выполнявший те же функции, что и электронная лампа, но имевший гораздо меньшие размеры, более надёжный и экономичный (Нобелевская премия 1956 г. вместе с Джоржем Бардином и Уолтером Браттейном). В 1954 г. Гордону Тилу из *Texas Instruments* удалось изготовить транзисторы из дешевого кремния,

что снизило их себестоимость и положило начало процессу микроминиатюризации полупроводниковой электроники – применению **интегральных микросхем**. Дальнейшее развитие **микроэлектроники** шло в направлении совершенствования технологий выращивания кристаллов и монокристаллических плёнок кремния. Следующий качественный скачок в разработке полупроводниковых материалов был вызван развитием **оптоэлектроники**. Здесь ключевым моментом следует считать создание в 1962 г. инжекционного арсенид-галиевого лазера. Потребности оптоэлектроники явились мощным стимулом для разработки новых светочувствительных и светоизлучающих полупроводниковых соединений, в том числе и органических.

Развитие **магнитоэлектроники** – использования магнитных явлений в электронных и оптоэлектронных устройствах – стимулировало разработку **магнитных полупроводников**. Открытие в 1988 г. эффекта гигантского магнетосопротивления GMR (Нобелевская премия 2007 г.), а также увеличение быстродействия электронных устройств за счёт применения полупроводниковых соединений привели к их дальнейшей миниатюризации и переходу от микро- к **наноэлектронике**. Самыми перспективными полупроводниковыми материалами наноэлектроники считаются открытые в 2004 г. графены – сверхтонкие углеродные плёнки. Магнитоэлектроника в условиях перехода к нанотехнологиям совершила качественный скачок и получила новое название – **спинтроника**. Материальной базой спинтроники являются химические соединения, содержащие ионы переходных и редкоземельных металлов (напомним, что за счёт незаполненных внутренних оболочек они представляют собой очень маленькие магниты, направлением намагничивания которых можно управлять).

Основными параметрами, характеризующими возможность использования полупроводниковых материалов, являются: ширина зоны запрещённых энергетических состояний (запретной зоны); подвижность носителей зарядов (электронов и дырок); концентрация примесей и значение энергии их активации.

Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов ([таблица 3.1](#)), находящихся в правой части Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Таблица 3.1 – Ширина запретной зоны у элементарных полупроводников  
В электрон-вольтах

Sn	Sb	Te	Ge	B	Si	As	I	P	Se	S	C
0,08	0,12	0,36	0,665	1,1	1,12	1,2	1,25	1,5	1,8	2,5	5,6

Число полупроводниковых соединений очень велико и непрерывно возрастает. По химическому составу среди них различают неорганические и органические (отметим, что и те и другие могут быть магнитными), а по структуре – моно- и поликристаллические, аморфные (в том числе и стекловидные), а также полимерные и композиционные.

**Монокристаллы** отличаются более совершенным строением, они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчётам, и они обеспечивают большую надёжность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

**Поликристаллические** полупроводники могут быть использованы в виде порошков и твёрдых материалов, в том числе и текстурованных. В ряде случаев они имеют преимущества по сравнению с монокристаллическими.

**Аморфные** полупроводниковые материалы характеризуются наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка. Для **стеклообразных** полупроводниковых материалов характерно наличие полярных группировок ионов, структуру этих материалов можно изменять с целью записи и обработки информации. Гибкость **органических полимерных** полупроводников позволяет изготавливать электронные устройства в виде гибких плёнок, лент и волокон. **Композиции** полупроводников различной структуры, а также полупроводников с проводниками или диэлектриками позволяют добиться особых эффектов, недостижимых в условиях однородного материала.

### 3.1 Свойства и применение собственных полупроводников

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, присутствующих в кристалле, а также дефектов кристаллической структуры. **Собственным** называют настолько чистый и правильный по структуре полупроводник, что влиянием примесей и дефектов можно пренебречь. Рассмотрим процессы,

происходящие в собственном полупроводнике на примере кремния. Являясь элементом 14-й группы системы Менделеева, кремний кристаллизуется в структуре алмаза, при этом каждый атом находится в центре тетраэдра в окружении четырёх ближайших соседей, с которыми взаимодействует силами ковалентных связей.

Все валентные электроны кремния задействованы в ковалентных связях, и свободные носители электрических зарядов отсутствуют. Однако при получении кванта энергии валентный электрон может перейти в зону проводимости, каждый такой переход приводит к образованию дырки в валентной зоне. Электрон и оставленная им дырка остаются связанными силами электростатического притяжения, такую связку называют **экситоном**. Расстояние между электроном и дыркой в экситоне может достигать десятков межатомных расстояний. Экситон может блуждать по кристаллу, передаваясь от одного атома к другому, т. к. он представляет собой в целом нейтральное сочетание электрона с дыркой, то движение экситонов по кристаллической решётке не создаёт электрического тока.

Энергию связи электрона с дыркой оценивают в пределах нескольких миллиэлектронвольт. Под воздействием внешнего электрического поля экситон разрывается и окончательно освободившиеся электроны движутся к положительному электроду – это называют **электронной** электропроводностью полупроводника. Благодаря дыркам электроны валентной зоны также принимают участие в процессе электропроводности, они поэтапно передаются соседним атомам, заполняя образующиеся дырки. В результате дырка постепенно передвигается к отрицательному электроду – это называют **дырочной** электропроводностью полупроводника.

Для характеристики прохождения тока по материалу используют понятие **подвижность носителей заряда**, которую определяют как отношение установившейся средней скорости движения к напряжённости электрического поля. В полупроводниках различают подвижность электронов и подвижность дырок. Интересно, что подвижность электронов в полупроводнике может быть в сотни и тысячи раз больше, чем в металле; высокое сопротивление полупроводников обусловлено малой концентрацией этих носителей заряда. Однако, инжектируя («впрыскивая») электроны в полупроводник, удаётся резко снизить его сопротивление и добиться

больших значений плотности тока, сравнимых с плотностью токов в металлах.

**Нагрев** собственного полупроводника увеличивает электропроводность. При низких температурах валентная зона собственного полупроводника полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна, полупроводник ведёт себя подобно идеальному диэлектрику. С повышением **температуры** у узкозонных полупроводников раньше, а у широкозонных – позже, начинается процесс генерации носителей заряда, который заключается в переходе некоторых электронов в зону проводимости и образовании дырок. Одновременно с генерацией непрерывно идет обратный процесс – рекомбинация носителей заряда – путём возвращения электронов в валентную зону и заполнения дырок. Чем выше температура, тем выше скорость обоих процессов как генерации, так и рекомбинации, но количество не успевших рекомбинировать носителей заряда возрастает. Поэтому с увеличением температуры возрастают как электронная, так и дырочная проводимость.

**Контактная ЭДС и термоЭДС** в месте контакта двух полупроводников или полупроводника с металлом возникает по тем же причинам, что и в контакте двух проводников (см. [подразд. 2.10](#)) – это стремление электрона занять минимально возможный энергетический уровень. Однако значение контактной ЭДС и термоЭДС в полупроводниковых контактах намного больше, чем в чисто металлических. Это позволяет использовать их в качестве эффективных преобразователей тепловой энергии в электрическую. Термобатареи составляют из множества последовательно включённых термоэлементов, каждый из которых представляет собой контакт положительной и отрицательной ветвей, изготовленных из полупроводников с разным типом электропроводности. Для получения электроэнергии горячие и холодные контакты должны чередоваться. Основным материалом для положительных ветвей термоэлементов – тройной сплав Bi–Sb–Zn, а для отрицательных – твёрдые растворы халькогенидов свинца (см. [подразд. 3.9](#)).

**Воздействие на полупроводник света** и других электромагнитных излучений проявляется в увеличении электропроводности. Некоторые кванты электромагнитного

излучения, падающего на полупроводник, отражаются от его поверхности (у большинства полупроводников коэффициент отражения находится в пределах 25–36 %), однако большая часть проникает вглубь и отдаёт энергию материалу. В инфракрасной области спектра энергия квантов мала, и они попросту нагревают материал. Если полупроводник не чистый, то атомы примеси создают внутри запретной зоны отдельные разрешённые уровни. Поглощение кванта соответствующей энергии приводит к ионизации этих примесей с образованием либо свободных электронов, либо дырок. В чистом полупроводнике поглощение кванта приводит к образованию пары электрон-дырка если его энергия превышает ширину запретной зоны. В обоих случаях увеличение освещённости приводит к увеличению электропроводности, что называют **фотопроводимостью** или **фоторезистивным эффектом**.

Фотопроводимость носит временный характер; после прекращения облучения электропроводность более или менее быстро возвращается к тому значению, которое она имела до облучения. У одних полупроводников фотопроводимость исчезает за микросекунды, у других длится в течение минут и даже часов, чем больше фоточувствительность, тем больше инерция, и, наоборот, с уменьшением чувствительности возрастает быстродействие. Фотопроводимость монотонно возрастает с увеличением интенсивности облучения. Она возрастает и при увеличении частоты излучения, т. е. энергии поглощаемых квантов, но эта зависимость сложнее. В спектральной характеристике фотопроводимости есть максимумы проявления фотоэффекта, соответствующие поглощению квантов, энергия которых равна энергии активации примесей, а также ширине запретной зоны.

Особо высокой светочувствительностью отличается селен Se, электропроводность которого при освещении возрастает примерно в 1000 раз. Селен является характерным примером собственного полупроводника. Селеновые фотоэлементы превращают энергию света в электрическую и могут применяться без дополнительных источников питания, например в фотоэкспонетрах. Их используют как датчики светового потока в системах автоматического включения уличного освещения, при воспроизведении звука со звуковой дорожки кинофильма, при восприятии изображения в телевизионных камерах, в фототелеграфе. Амфотерный селен входит

в состав светочувствительных слоёв аппаратов для ксерокопирования. Контакт селена с металлом используется в селеновых выпрямителях.

Для изготовления фоторезисторов используют сульфид (CdS) и селенид (CdSe) кадмия, чувствительные к видимому излучению, сульфид свинца (PbS), а также арсенид (InAs) и антимонид (InSb) индия, чувствительные к инфракрасному излучению.

**Люминесценцией** называют свечение без нагрева, т. е. холодное свечение. Если такое свечение длится недолго, его называют **флуоресценцией**, длительное свечение называют **фосфоресценцией**. Причина люминесценции – возвращение электрона на более низкий энергетический уровень через некоторое время после его возбуждения. Вещества, способные люминесцировать, называются люминофорами – это полупроводники с широкой запрещённой зоной.

В зависимости от вида возбуждения люминофора различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодолюминесценцию (возбуждение электронным лучом) и электролюминесценцию (свечение под действием электрического поля).

Люминесцентные свойства твёрдых тел во многом определяются концентрацией примесей и дефектов структуры. Примесные атомы, образующие локальные уровни в запрещённой зоне полупроводника и ответственные за свечение материала, называют активаторами люминесценции; тип активатора определяет цвет излучения.

В газосветных лампах ультрафиолетовое излучение электрического разряда, происходящего в ионизированных парах ртути, с помощью люминофора преобразуется в видимый свет (фотолюминесценция). Спектральный состав света лампы можно изменять подбором люминофора, покрывающего изнутри её стенки. В электронно-лучевых трубках осциллографов, телевизионных кинескопах и электронных микроскопах используется свечение люминофоров при бомбардировке их потоком электронов (катодолюминесценция). Однако наибольший практический интерес вызывает явление свечения под действием электрического напряжения (электролюминесценция), что в немалой степени обусловлено быстрым развитием оптоэлектроники. Различают два основных вида электролюминесценции: инжекционную и предпробойную.

**Инжекционная** электролюминесценция была открыта О. В. Лосевым в 1923 г. при изучении кристаллических детекторов на основе карбида кремния. Она наблюдается при включении *p-n*-перехода в прямом направлении (см. [подразд. 3.2](#) и [рисунок 3.9](#)) и лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров.

**Предпробойная** электролюминесценция наблюдается в порошкообразных люминофорах, введённых в диэлектрик и помещённых между обкладками конденсатора, на которые подано переменное или постоянное напряжение. Под действием сильного электрического поля в диэлектрике создаются условия для ударной ионизации, образующиеся при этом свободные электроны тут же отдают свою энергию атомам полупроводникового люминофора, поэтому развития пробоя не происходит. Через короткий промежуток времени атом люминофора излучает квант определённого цвета. Конструкция **электролюминесцентного конденсатора** показана на рисунке 3.1.

Для использования явления электролюминесценции специально приготовленный порошок электролюминофора со связкой **2** наносят на стекло **4** с прозрачным проводящим покрытием **3** или напыляют электролюминофор на это стекло в вакууме. На поверхность активного слоя наращивают металлический электрод **1**. Свечение электролюминофора наблюдают через стекло, прикладывая постоянное или переменное напряжение между металлическим электродом и проводящим прозрачным покрытием. Яркость свечения возрастает с увеличением напряжения и частоты тока. Порошковые покрытия для

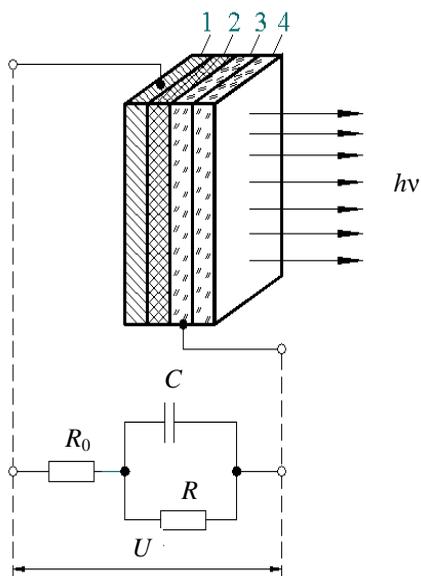


Рисунок 3.1 – Конструкция электролюминесцентного конденсатора

получения достаточной яркости свечения требуют напряжения в несколько десятков или сотен вольт при частотах 400–600 Гц; тонкие плёнки могут светиться при напряжениях от 25 до 35 В постоянного тока. Нанося слой электрוליминофора через трафареты, можно получить светящиеся цифры, буквы и схемы и т. п.

**Гальваномагнитные эффекты** возникают в полупроводнике при одновременном воздействии на него электрического и магнитного полей. На электрон, движущийся в магнитном поле, действует сила Лоренца, которая направлена поперёк движения. На



Рисунок 3.2 – Магниторезистивный эффект и поперечная ЭДС Холла

рисунке 3.2 ток направлен к нам, а электроны движутся от нас. Магнитная индукция сбивает их к левой грани полупроводниковой пластины; при этом возрастает сопротивление протеканию электрического тока – это называют **магниторезистивным** эффектом. По той же причине на боковых гранях пластины появляется разность потенциалов – это называют эффектом **Холла**. Значение поперечной ЭДС Холла пропорционально как силе тока, так и значению индукции магнитного поля. На основе эффекта Холла изготавливают полупроводниковые измерители магнитной индукции и тока, анализаторы спектра, фазочувствительные детекторы, модуляторы и т. п.

**В сильных электрических полях** облегчается активация примесей, увеличивается количество носителей заряда, что приводит к **отступлению от закона Ома** – нарушается пропорциональность между плотностью тока в полупроводнике и напряжённостью внешнего электрического поля. В очень сильных полях возможен переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом, благодаря своим волновым свойствам электроны способны преодолевать высокие, но тонкие потенциальные барьеры, т. е. проникать сквозь тонкие изоляционные плёнки, что называют **туннельным эффектом**.

Туннельный эффект используют в разрядниках для защиты от перенапряжений, а также для создания полупроводниковых

элементов с ярко выраженной нелинейной зависимостью тока от напряжения – варисторов и туннельных диодов.

К эффектам сильного поля относится также **эффект Ганна**, открытый в 1963 г. Сущность его заключается в появлении высокочастотных колебаний электрического тока при воздействии на полупроводник постоянного электрического поля высокой напряжённости (рисунок 3.3). За счёт неравномерности структуры полупроводника вблизи катода создаются условия для ударной ионизации и зарождается область повышенной концентрации электронов, называемая электрическим доменом, которая затем прорастает к аноду. При этом вблизи катода напряжённость уменьшается и происходит рекомбинация, что приводит к отрыву домена от катода. Домен движется к аноду и, достигнув его, разряжается; возникает импульс тока. После этого

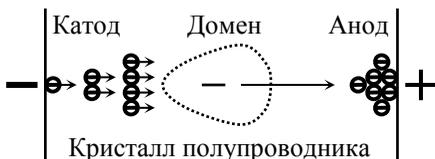


Рисунок 3.3 – Эффект Ганна

создаются условия для зарождения следующего домена и продвижения его к аноду, таким образом возникает непрерывная последовательность импульсов. Впервые эффект Ганна наблюдался на образцах из арсенида галлия GaAs и фосфида индия InP с электропроводностью *n*-типа. Пороговая напряжённость поля для GaAs составляет 0,3 МВ/м, а для InP – около 0,6 МВ/м. На основе эффекта Ганна разработаны приборы, генерирующие электромагнитные колебания в диапазоне частот до сотен гигагерц. Например, при толщине кристаллов арсенида галлия около 100 мкм и напряжении несколько десятков вольт, частота генерации составляет примерно 1 ГГц.

## 3.2 Примесные полупроводники и применение *p-n*-перехода

**Примесный** – это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями. Примеси вводят в строго дозированных количествах; они создают дополнительные уровни в запрещенной зоне. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их

электронные оболочки не взаимодействуют друг с другом, вследствие этого примесные энергетические уровни являются дискретными, т. е. не расщепляются в зону.



Рисунок 3.4 – Энергетическая диаграмма примесного полупроводника *p*-типа

На рисунке 3.4 показана энергетическая диаграмма примесного полупроводника *p*-типа. Здесь примесь создаёт разрешённые уровни, обозначенные точками вблизи от верхнего края («потолка») валентной зоны, такую примесь называют акцепторной.

Акцепторные свойства в четырёхвалентных кремнии и германии проявляют трёхвалентные элементы – алюминий, бор, галлий, индий. Для установления химических связей с четырьмя соседними атомами у трёхвалентного атома акцептора не хватает одного электрона, вследствие чего одна ковалентная связь

оказывается невыполненной. Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону валентной зоны, чтобы перевести его на акцепторный уровень, называют энергией ионизации акцептора или энергией активации акцепторной примеси. Она составляет сотые доли электрон-вольта (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Энергия активации донорных и акцепторных примесей в германии и кремнии

Элемент примеси	Тип примеси	В электрон-вольтах	
		в германии	в кремнии
Бор	Акцепторная	0,0104	0,045
Алюминий		0,0102	0,057
Галлий		0,0108	0,065
Индий		0,0112	0,072
Фосфор	Донорная	0,0120	0,044
Мышьяк		0,0127	0,049
Сурьма		0,0096	0,039

Если акцептор имеет достаточно энергии, он может захватить недостающий электрон у одного из соседних атомов кремния и превратиться в отрицательно заряженный ион, обозначенный на рисунке 3.4 значком «←». Энергия захваченного электрона при этом

возрастает, и на диаграмме он поднимается вверх, занимая разрешённый энергетический уровень в атоме акцептора. В том месте, откуда ушёл электрон, остаётся избыточный положительный заряд, называемый дыркой; обозначена значком «+», т. к. может перемещаться. Дырка притянута к иону электростатической силой Кулона и блуждает вокруг него, переходя от одного соседнего атома к другому. Если к полупроводнику приложить напряжение, то дырка оторвётся от иона и будет постепенно перемещаться к отрицательному электроду, обеспечивая дырочную электропроводность. Условно считают, что в полупроводнике *p*-типа заряд переносят положительные дырки (лат. *positivus* – положительный).

На рисунке 3.5 показана энергетическая диаграмма примесного полупроводника *n*-типа. Здесь примесь создаёт разрешённые уровни вблизи нижнего

края зоны проводимости, такие примеси называют донорами. Типичными донорами в кремнии и германии являются мышьяк, фосфор и сурьма. Они имеют пять электронов на внешнем уровне. Встраиваясь в узел решётки, атом донора использует четыре электрона для образования связей с ближайшими соседями, а пятый электрон оказывается лишним, т. е. не участвует в создании ковалентных связей. Из-за

большой диэлектрической проницаемости среды (для германия  $\epsilon = 16$ , кремния  $\epsilon = 12$ ) кулоновское притяжение этого лишнего электрона ядром в значительной мере ослаблено (соответственно в 256 и 144 раз). Радиус электронной орбиты оказывается большим, она охватывает несколько межатомных расстояний, достаточно небольшого теплового возбуждения, чтобы оторвать избыточный электрон от атома примеси. При этом электрон на диаграмме поднимается в свободную зону (рисунок 3.5), а донор превращается в положительно заряженный ион, обозначенный как «+». Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону для перевода его с уровня донора в зону проводимости, называют энергией ионизации донора или энергией активации донорной



Рисунок 3.5 – Энергетическая диаграмма примесного полупроводника *n*-типа

примеси. Значение энергии активации донорных примесей в германии и кремнии приведено в [таблице 3.2](#). Электрон притянут к иону донора электростатической силой Кулона, но под действием приложенного напряжения легко отрывается и перемещается к положительному электроду, обеспечивая электронную электропроводность полупроводника *n*-типа (лат. *negativus* – отрицательный).

**Электропроводность** примесного полупроводника определяется концентрацией и подвижностью носителей зарядов и сложным образом зависит от температуры. Рассмотрим график этой зависимости, изображённый на рисунке 3.6 в несколько необычной

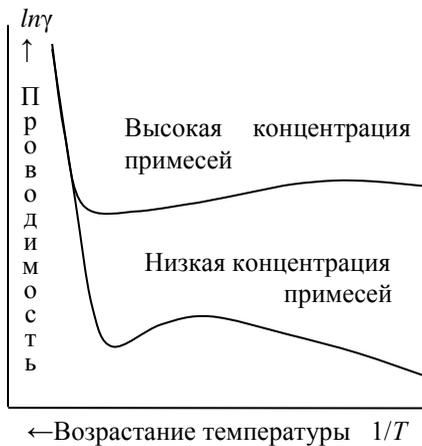


Рисунок 3.6 – Зависимость электропроводности примесного полупроводника от температуры

системе координат: по вертикали в логарифмическом масштабе отложена удельная объёмная проводимость, а по горизонтали – величина, обратная температуре; нагреву соответствует движение справа налево. Наклонные участки с правой стороны графиков соответствуют процессу активации примесей, по мере увеличения температуры растёт число носителей заряда, вовлечённых в процесс электропроводности, а значит и проводимость. Однако, когда все примеси ионизируются, этот рост заканчивается и, при

дальнейшем увеличении температуры, наблюдается спад электропроводности, вызванный уменьшением подвижности носителей зарядов. Этот спад обусловлен усилением тепловых колебаний атомов кристаллической решётки полупроводника и торможения движущихся электронов этими атомами. При дальнейшем нагреве в левой части графиков начинается ионизация собственных атомов полупроводника, и электропроводность резко возрастает.

Работа большинства усилительных и переключающих полупроводниковых приборов происходит в режиме использования примесной электропроводности. В тот момент, когда в результате повышения температуры возникает собственная электропроводность, их работа нарушается. Это ограничивает температурный диапазон применения полупроводниковых приборов.

Рассмотрим процессы, происходящие на границе двух участков полупроводника с различным типом электропроводности, называемой ***p-n-переходом***. Здесь пятые электроны доноров покидают их оболочки и дополняют оболочки близко расположенных трёхвалентных акцепторов, комплектуя четвертую ковалентную связь. При этом доноры превращаются в положительные, а акцепторы – в отрицательные ионы; возникает область объёмного заряда ООЗ (рисунок 3.7). Толщина ООЗ

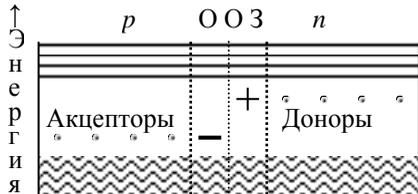


Рисунок 3.7 – Возникновение области объёмного заряда ООЗ на границе *p-n*-перехода

может быть от единиц до десятков межатомных расстояний, чем больше легирующих примесей, тем она тоньше.

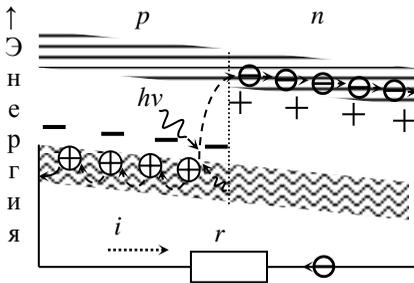


Рисунок 3.8 – Схема движения электронов через *p-n*-переход с преобразованием энергии света и тепла в электрическую

Внутри ООЗ находятся положительные ионы доноров и отрицательные ионы акцепторов, а подвижных носителей зарядов нет; её можно рассматривать как заряженный конденсатор. Описанная картина характерна для низких температур, когда примеси не активированы. При нагреве полупроводника ионизация акцепторов и доноров происходит не только на *p-n*-переходе, но и во всём объёме полупроводника; в

валентной зоне *p*-участка появляются дырки, а в свободной зоне *n*-участка – электроны.

Соединим  $p$ - и  $n$ -участки резистором, как показано на рисунке 3.8, и осветим. При достаточной энергии квантов света  $h\nu$  возникнет движение электронов, при котором световая энергия квантов преобразуется в электрическую, это используют в элементах солнечных батарей. Подвижные заряды (электроны и дырки) на [рисунке 3.8](#) показаны в кружках, движение электронов по полупроводнику происходит слева направо, а поэтапное перемещение дырок – справа налево. Направление тока показано пунктирной линией, неподвижные заряды (положительные и отрицательные ионы) показаны без кружков. Аналогичные процессы происходят в контактах термоэлементов при их нагревании; разница – в ширине запрещенной зоны, которую должен преодолеть электрон. Заметим, что при таком направлении движения электронов через  $p$ - $n$ -переход происходит поглощение тепла (охлаждение); это используют в холодильниках и термостатах.

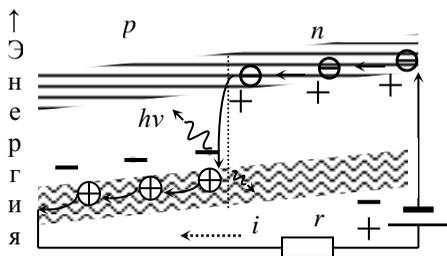


Рисунок 3.9 – Схема движения электронов через  $p$ - $n$ -переход при прямой полярности напряжения

При подаче на  $p$ - $n$ -переход внешнего напряжения прямой полярности область объёмного заряда становится тоньше, а затем исчезает, и  $p$ - $n$ -переход проводит электрический ток – это показано на рисунке 3.9 в виде движения электронов справа налево. Большая часть прямого напряжения, прикладываемого к  $p$ - $n$ -переходу, затрачивается на то,

чтобы поднять энергию электрона до уровня зоны проводимости, и совсем немного – на продвижение электрона по  $n$ -участку и дырок по  $p$ -участку. Суммарное напряжение на открытом  $p$ - $n$ -переходе в основном определяется шириной запрещенной зоны полупроводника и слабо зависит от тока.

У широкозонных полупроводников при «падении» электрона из зоны проводимости в валентную излучается квант света, величина которого соответствует ширине запрещенной зоны; это используют в светодиодах и полупроводниковых лазерах. От ширины запрещенной зоны зависит цвет свечения.

В сильно легированных полупроводниках ООЗ тонкая; подвижный электрон как волна может проскочить в зону проводимости  $p$ -участка даже при очень малых значениях прямого напряжения; это используют в туннельных диодах.

При подаче на  $p$ - $n$ -переход внешнего напряжения обратной полярности область объёмного заряда разрастается, и её границы раздвигаются (рисунок 3.10). Большой наклон картинки связан с большой величиной обратного напряжения.

Однако увеличение объёмного электрического заряда происходит непропорционально росту напряжения, а ёмкость  $p$ - $n$ -перехода уменьшается; это используют в варикапах.

Изоляционные свойства закрытого  $p$ - $n$ -перехода сохраняются до пробоя, который может быть туннельным, лавинным и тепловым. При лавинном пробое напряжение на  $p$ - $n$ -переходе почти не зависит от тока; это используют в стабилитронах, используемых в параметрических стабилизаторах напряжения. При тепловом пробое полупроводник выходит из строя

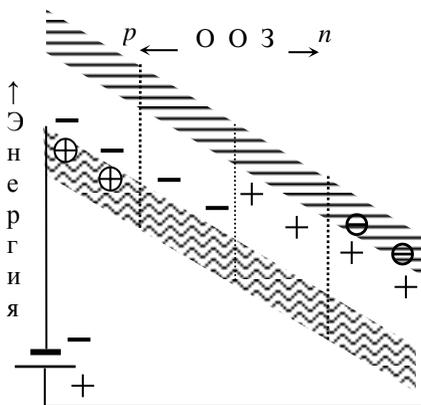


Рисунок 3.10 – Разрастание области объёмного заряда (ООЗ) при обратной полярности напряжения на  $p$ - $n$ -переходе

### 3.3 Получение и применение германия

При составлении периодической таблицы элементов Д. И. Менделеев предсказал основные свойства германия, назвав его экасилицием. Вскоре немецкий химик Клеменс Винклер обнаружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германием.

Германий относится к числу очень рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медно-

свинцовых руд. Из исходного сырья получают тетрахлорид германия, который переводят в диоксид, а затем восстанавливают в водородной печи при температуре 650–700 °С до состояния металлического порошка и сплавляют в слитки. Возможно получение порошка германия и путём непосредственного разложения тетрахлорида.

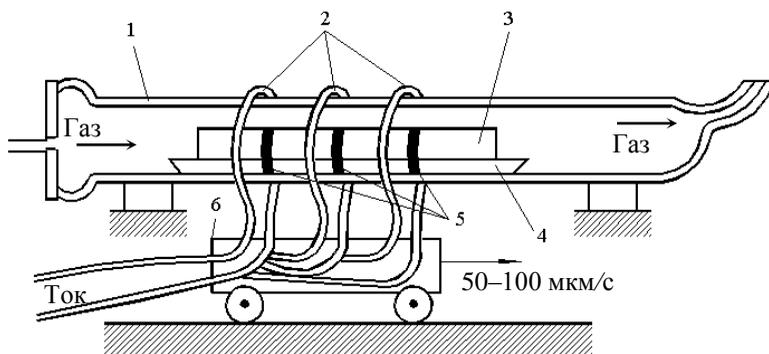


Рисунок 3.11 – Процесс очистки слитка германия методом зонной плавки

С целью получения германия, пригодного для полупроводникового приборостроения, его очищают от загрязнений методом **зонной плавки**, который изображён в схематическом виде на рисунке 3.11.

Процесс **зонной плавки** германия проводится в атмосфере водорода или инертных газов, или их смеси. В кварцевую трубу 1, расположенную внутри индуктора 2, помещают подвергаемый очистке слиток 3 в графитовую лодочку 4. По индуктору протекает высокочастотный ток, который нагревает и расплавляет зону 5 шириной 40–50 мм. С помощью подвижной каретки 6 расплавленную зону медленно (со скоростью 50–100 мкм/с) перемещают вдоль образца. В ходе зонной плавки все примеси захватываются жидкой фазой и вместе с ней уносятся в хвостовую часть слитка, которая обрезается по окончании процесса очистки. Выкристаллизовывается чистый металл. Длина слитка может превышать 1 м. Требуемая степень чистоты достигается после 5–8 последовательных проходов расплавленной зоны в одном направлении; качество контролируют путём измерения удельного электрического сопротивления материала. Для ускорения процесса очистки по длине слитка создают

не одну, а несколько расплавленных зон. В этом случае один проход нагревателя эквивалентен сразу нескольким циклам очистки.

Наиболее совершенные монокристаллы германия вытягивают из расплава по **методу Чохральского**, который схематически изображён на рисунке 3.12.

В расплав чистого германия с помощью штока вводят монокристаллическую затравку и ждут, пока она не оплавится с поверхности, затем, непрерывно вращая, шток начинают поднимать. За затравкой тянется жидкий столбик расплава, удерживаемый поверхностным натяжением, остывая он кристаллизуется, копируя решётку затравки. Скорость вытягивания может изменяться в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  м/с, диаметр вытягиваемого слитка до 100 мм, его можно по желанию изменять, несколько понижая или повышая температуру расплава за счёт регулировки тока в витках индукционного или нихромового нагревателя. Процесс вытягивания монокристаллов сопровождается их одновременным легированием. Легирующие примеси в строго контролируемых количествах вводятся непосредственно в расплав через специальную трубку.

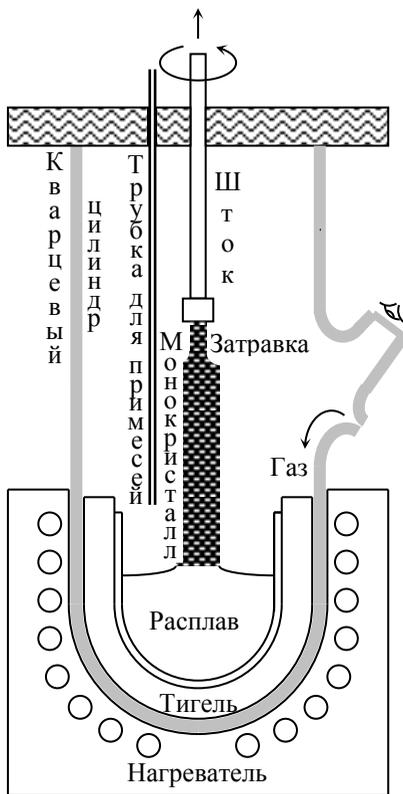


Рисунок 3.12 – Вытягивание монокристалла из расплава по методу Чохральского

На основе германия изготавливают приборы самого различного назначения, в первую очередь диоды и транзисторы. Достоинством германиевых диодов является малое значение потери напряжения при протекании тока в прямом направлении, а недостатком – невысокие допустимые обратные напряжения. Германий используют для создания туннельных диодов и варикапов, высокочастотных,

импульсных и СВЧ-диодов. В импульсных диодах для достижения высокой скорости переключения германий легируют золотом.

Благодаря относительно высокой подвижности носителей заряда германий применяют для изготовления датчиков Холла и других магниточувствительных приборов. В нормальных условиях чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм, что позволяет использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, модуляторов света и коротких радиоволн, а также счётчиков ядерных частиц.

Рабочий диапазон температур германиевых приборов – от минус 60 до плюс 70 °С. **Невысокий верхний предел рабочей температуры является основным недостатком изделий из германия.**

### 3.4 Получение и применение кремния

Кремний является одним из самых распространённых элементов, в земной коре его содержится 29,5 % (по массе). Наиболее распространённым соединением этого элемента является диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  в виде минерала кварца и кварцевого песка. Впервые кремний был получен ещё в 1811 г., однако как материал полупроводниковой электроники стал широко применяться после разработки эффективных методов его очистки. По сравнению с германием у кремния меньше размеры атомов и период кристаллической решётки, что обуславливает более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, большие ширину запретной зоны, удельное электрическое сопротивление и допустимую рабочую температуру.

Технический кремний, содержащий около 1 % примесей, получают при восстановлении его из оксидов с углеродом в электрических печах. Технология получения и применения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя следующие операции: 1) превращение технического кремния в легколетучую жидкость – трихлорсилан  $\text{SiHCl}_3$ ; 2) очистка трихлорсилана физическими и химическими методами; 3) термическое разложение с выделением чистого кремния; 4) кристаллизационная очистка с применением

зонной плавки; 5) выращивание монокристаллов вытягиванием из расплава; 6) эпитаксия.

При зонной плавке кремния, из-за высокой температуры, графитовые лодочки применять нельзя, поэтому слиток располагают вертикально, а расплавленный кремний удерживается силами поверхностного натяжения. Методом вытягивания из расплава выращивают монокристаллы кремния диаметром до 150 мм и длиной до метра с нужным типом проводимости и широким диапазоном значений удельного сопротивления, однако, из-за высокой температуры, эти монокристаллы загрязнены кислородом из кварцевого тигля.

**Эпитаксия кремния.** При изготовлении кремниевых приборов и интегральных микросхем важную роль играют технологии эпитаксиального осаждения тонких слоёв.

Термин «эпитаксия» означает ориентированное наращивание кристаллической плёнки одного вещества на поверхности другого кристалла, служащего подложкой. Наиболее распространённый вариант промышленной технологии получения кремниевых эпитаксиальных слоёв основан на процессе водородного восстановления тетрахлорида кремния в соответствии с реакцией, изображённой на рисунке 3.13,

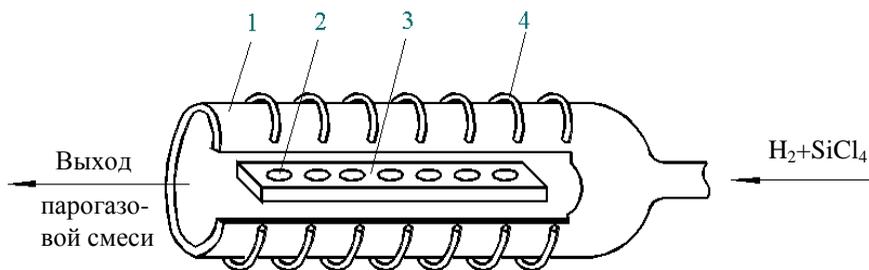


Рисунок 3.13 – Процесс выращивания монокристаллических плёнок кремния

Реакция протекает в кварцевых реакторах 1 при температурах порядка 1200 °С; подложками служат монокристаллические пластины кремния 2, расположенные на графитовой подставке 3; для нагрева используют высокочастотный индуктор 4. Подложки

вырезают из слитков и предварительно подвергают механической и химической полировке.

В ряде случаев при изготовлении интегральных микросхем эпитаксиальные слои кремния осаждают на диэлектрические подложки. В качестве материала таких подложек используют различные монокристаллы: сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), шпинель ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), берилл ( $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ) и др. Ориентированное выращивание монокристаллических плёнок кремния на диэлектрических подложках открывает возможности создания интегральных микросхем с практически идеальной изоляцией элементов.

Изоляционные **оксидные плёнки** из  $\text{SiO}_2$  получают методом термического окисления чистым кислородом или парами воды при температуре 1000–1300 °С. Они имеют стеклообразную структуру и по свойствам близки к расплавленному кварцу.

Кремний является основным материалом при изготовлении интегральных микросхем, а также дискретных полупроводниковых приборов. Из кремния изготавливают выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, стабилитроны, тиристоры, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью; рабочие частоты кремниевых приборов достигают 10 ГГц.

Кремниевые выпрямительные диоды и тиристоры могут выдерживать обратные напряжения до нескольких киловольт и пропускать ток в прямом направлении до нескольких килоампер. Кремниевые стабилитроны, в зависимости от степени легирования материала, имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В.

Чистый кремний прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,1 мкм. Кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличаются высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов лежит в пределах 0,3–1,1 мкм и хорошо согласуется со спектром излучения лазеров. Кремниевые фотоэлементы, под названием солнечных батарей, применяют для получения электрической энергии, их коэффициент полезного действия доходит до 10–12 %. Кремний применяют для изготовления тензодатчиков, в которых используется сильная зависимость удельного

электрического сопротивления кремния от механических напряжений.

При изготовлении больших интегральных микросхем используют **поликристаллический кремний**, который может выполнять функции резистора, проводникового соединения, а также контактного соединения с различными областями кристаллов. Осаждение плотного мелкозернистого слоя поликристаллического кремния проводят по способу термического разложения силана  $\text{SiH}_4$  при температуре 700–1000 °С. Для получения высокой электропроводности поликристаллический кремний легируют.

**Аморфный кремний** выступил в качестве более дешёвой альтернативы монокристаллическому, например, при изготовлении на его основе солнечных элементов. Аморфные пленки Si по своим свойствам не представляют практического интереса, однако при добавке водорода получают гидрированный кремний Si:H. Его можно легировать традиционными донорными (фосфор P, мышьяк As) и акцепторными (бор B) примесями, придавая ему электронный или дырочный тип проводимости, создавать в нем *p-n*-переходы.

Оптическое поглощение аморфного кремния в 20 раз выше, чем кристаллического. Поэтому для существенного поглощения видимого света достаточно пленки Si:H толщиной 0,5–1 мкм вместо дорогостоящих кремниевых 300-мкм подложек. По сравнению с поликристаллическими кремниевыми элементами изделия на основе Si:H производят при более низких температурах (300 °С).

На основе гидрированного кремния синтезирован ряд аморфных полупроводников, обладающих интересными электрическими и оптическими свойствами:  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ,  $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ ,  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ . Гидрированный кремний является прекрасным материалом для создания светочувствительных элементов в ксерографии, датчиков первичного изображения (сенсоров), мишеней видеоконфов для передающих телевизионных трубок. Оптические датчики из гидрированного аморфного кремния используются для записи в памяти видеoinформации, для целей дефектоскопии в металлургической и текстильной промышленности, в устройствах автоматической экспозиции и регулирования яркости.

**Температурный диапазон кремниевых приборов – до 180 °С.**

### 3.5 Получение и применение графенов

В 2004 г. Константин Новосёлов и Андре Гейм представили своё совместное изобретение – графены, которые сразу же стали самым перспективным материалом нанoeлектроники (Нобелевская премия 2010 г.). Графены представляют собой плоские кристаллические плёнки углерода толщиной от одного до нескольких атомов и признаны самым прочным материалом на Земле. Для получения графеновых плёнок применяют два основных способа:

1 Слой карбида кремния нагревают в вакууме, кремний испаряется, остаётся углеродная плёнка; лишние слои удаляют травлением.

2 Графит пропитывают веществом, которое способно резко увеличивать свой объём, как бы «взрываться» при ударе, нагреве либо под действием ультразвука. При «взрыве» кусок графита как бы «распушается», превращаясь в легчайший чёрный пух, при этом образуются однослойные плёнки, которые, однако, способны сворачиваться в нанотрубки; свободные радикалы соединяются с кислородом, образуя оксид графена. Раствор оксида графена пропускают через целлюлозную мембрану до достижения нужной толщины слоя, затем прижимают мембрану к какой-либо основе и растворяют целлюлозу ацетоном. Восстанавливают графен парами гидразина с последующим отжигом в инертной атмосфере при 200 °С.

Однослойный графен является проводником, а двуслойный – полупроводником; из всех известных материалов в нём самая высокая подвижность электронов. Двуслойный графен обладает уникальным свойством – ширина его запретной зоны может изменяться в широком диапазоне от 0 до 1 эВ и выше под действием напряжённости внешнего электрического поля менее 1 В/нм.

Уникальные оптические, электрические и механические свойства графенов можно использовать в самых разных приложениях нанoeлектроники, от сверхминиатюрных транзисторов и сверхъёмкой памяти до суперчувствительных химических датчиков и эффективных солнечных батарей.

### 3.6 Получение и применение карбида кремния

Карбид кремния SiC образуется при соединении сходных по строению внешней электронной оболочки, но разных по размерам атомов. Эта связь сильнее, чем в чистом кремнии, следовательно, запретная зона шире. В природе этот материал встречается крайне редко и в ограниченных количествах.

Технический карбид кремния изготавливают в электрических печах при восстановлении кварцевого песка углеродом. В печи образуются сросшиеся пакеты кристаллов SiC, называемые друзами, из них путём дробления получают порошок карбида кремния. Кристаллы полупроводниковой чистоты получают методом возгонки с последующей кристаллизацией в атмосфере аргона при температуре 2400–2600 °С. Карбид кремния имеет более сотни различных модификаций кристаллических структур, отличающихся порядком расположения атомов; ширина запретной зоны – в пределах от 2,4 до 3,3 эВ; подвижность электронов 0,01–0,05 м<sup>2</sup>/(В·с).

Электропроводность кристаллов SiC при нормальной температуре – примесная; тип электропроводности зависит от валентности примесей либо определяется избытком атомов Si или C, собственная электропроводность появляется при температуре выше 1400 °С.

Светодиоды из карбида кремния излучают в видимой области спектра, изменяя состав примесей, можно получить свечение любого цвета – от красного до фиолетового. Эти светодиоды имеют невысокую эффективность, но отличаются стабильностью свойств и могут использоваться как эталонные источники света при измерениях.

Порошок карбида кремния представляет собой смесь мелких кристалликов и обладает замечательным свойством – пробиваться, теряя сопротивление, под действием высокого напряжения, и восстанавливать сопротивление после снятия напряжения. На основе порошкообразного карбида кремния, скреплённого связующим материалом, изготавливают варисторы (нелинейные полупроводниковые резисторы), вилитовые разрядники для защиты от перенапряжений (в вилите кристаллы карбида кремния скреплены стеклом), а также волноводные поглотители. Для целей высокотемпературного нагрева применяют силитовые стержни из

карбида кремния с углеродом и кремнием. Карбид кремния является одним из наиболее твёрдых веществ и используется для механической обработки различных материалов.

### 3.7 Получение и применение сплавов Si+Ge и Si+Ge+C

Кремний и германий являются химическими аналогами. Оба этих элемента кристаллизуются в алмазоподобную структуру; постоянная решетки Si равна 5,44 Å, Ge – 5,66 Å. Высокое сходство этих элементов позволяет им образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов, ширина запретной зоны которых плавно и линейно меняется при изменении процентного соотношения составляющих от 1,12 эВ для чистого кремния до 0,665 эВ для чистого германия. Исключением является сплав  $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$ , для которого характерно образование островков с параметрами, резко отличающимися от параметров остального объёма материала. Производство  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  сплавов и структур возможно различными методами, такими как кристаллизация из расплавов, бестигельная зонная плавка, жидкофазная эпитаксия и др. Для получения гетеропереходов применяют технологию плазмохимического осаждения  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на кремниевую подложку путём разложения смеси силана  $\text{SiH}_4$  и германа  $\text{GeH}_4$ , взятых в соответствующей пропорции, причём изменяя пропорции можно регулировать распределение германия по толщине получаемой плёнки.

Стоимость Si+Ge приборов немногим выше, чем классических приборов на основе кремния, а все производственные процессы, наработанные для Si, применимы и для Si+Ge. Преимуществами кремниево-германиевых приборов являются уменьшение шумов, потеря энергии и увеличение рабочей частоты. К тому же применение гетеропереходов позволяет организовать обработку сигналов с несколькими различными уровнями, т. е. использовать не двоичную, а троичную, четверичную и т. д. систему. В настоящее время кремний-германиевые приборы вытесняют более дорогие и менее технологичные приборы из арсенида галлия и других соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  из СВЧ-электроники (сотни ГГц) и оптоэлектроники.

Небольшие добавки углерода призваны устранить проблемы ухудшения характеристик Si+Ge-транзисторов во время термообработки, выполняемой при изготовлении микросхем.

Эпитаксиальное выращивание монокристаллического Si+Ge+C выполняют на кремниевой подложке с помощью химического осаждения из паровой фазы при сверхвысоком вакууме. Чередующиеся слои Si+Ge+C и Si толщиной 10 нанометров применяют в качестве куллеров для охлаждения микросхем, используя термоэлектрический эффект Пельтье.

### 3.8 Применение полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$

Соединения типа  $A^{III}B^V$  образуют трёхвалентные элементы – бор, алюминий, галлий, индий с пятивалентными азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой. Для них характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной; при этом одна из четырёх связей, которыми каждый атом встроен в решётку, обеспечивается неподеленной парой валентных электронов атома неметалла. Эту группу материалов принято классифицировать по неметаллическому элементу; соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. Возможности применения полупроводников характеризуются шириной запретной зоны и подвижностью электронов, для соединений типа  $A^{III}B^V$  эти параметры приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$

Соединяемые элементы	Азот N	Фосфор P	Мышьяк As	Сурьма Sb
	Ширина запретной зоны, эВ / подвижность электронов, м <sup>2</sup> /(В·с)			
Алюминий Al	5,88 / –	2,45 / 0,008	2,16 / 0,028	1,58 / 0,02
Галлий Ga	3,4 / 0,03	2,26 / 0,019	1,43 / 0,95	0,72 / 0,4
Индий In	1,95 / –	1,35 / 0,46	0,36 / 3,3	0,18 / 7,8

Технология получения монокристаллов и монокристаллических плёнок этих соединений во многом использует приёмы, разработанные для германия, кремния и карбида кремния – зонную плавку, возгонку с последующей кристаллизацией, вытягивание монокристалла из расплава, эпитаксиальное осаждение плёнки, однако с учётом специфики новых материалов и составляющих. В частности, для получения фосфидов и арсенидов расплавы металлов сначала под давлением насыщают парами фосфора или мышьяка, а затем вызывают направленную кристаллизацию. Монокристаллы

вытягивают из расплавов под слоем флюса, причём в среде чистого аргона. Наилучшими свойствами отличаются приборы, изготовленные методами эпитаксиального осаждения плёнок.

Особый интерес к соединениям типа  $A^{III}B^V$  вызван потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приёмниках излучения. Для излучения в видимой области спектра ширина запретной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ, этому условию удовлетворяют фосфид галлия GaP и нитрид галлия GaN. При изготовлении светодиодов их легируют цинком, а фосфид галлия – ещё и кислородом. Материалы с более узкой запретной зоной способны эффективно излучать в инфракрасной области, лучший из них – арсенид галлия GaAs, имеющий  $\Delta W = 1,43$  эВ. Арсенид галлия явился первым полупроводником, на котором в 1962 г. был создан инжекционный лазер, т. е. получено когерентное излучение. Антимонид индия InSb, благодаря узкой запретной зоне, способен принимать инфракрасное излучение с длиной волны до  $\lambda \approx 7$  мкм.

Арсенид галлия является одним из лучших фоточувствительных материалов для применения в солнечных батареях. Фотокатоды из арсенида галлия *p*-типа, активированного плёнкой  $Cs_2O$  для снижения работы выхода электронов, обладают высочайшей чувствительностью в ближней инфракрасной области спектра. Благодаря высокой подвижности носителей зарядов арсенид галлия и антимонид индия применяют для изготовления туннельных диодов. По сравнению с германиевыми, туннельные диоды из GaAs характеризуются более высокой рабочей температурой, а из InSb – лучшими частотными свойствами. На основе узкозонных антимонида InSb и арсенида InAs индия, обладающих очень высокой подвижностью электронов, изготавливают магниторезисторы и преобразователи Холла. Для создания генераторов Ганна, работающих на частотах до 10 ГГц, применяют арсенид галлия, а также фосфид InP и арсенид InAs индия. Прогресс в технологии арсенида галлия открыл широкие перспективы применения этого материала для создания полевых транзисторов и быстродействующих интегральных микросхем.

Создание и применение твёрдых растворов соединений  $A^{III}B^V$  позволяет плавно управлять шириной запретной зоны и подвижностью носителей заряда в полупроводниках путём

изменения их состава, что открывает широкие возможности создания **гетеропереходов** и приборов на их основе. Под гетеропереходами понимают контакты двух разных полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. Они позволяют достичь очень высокого квантового выхода люминесценции, существенно снизить пороговую плотность тока, требуемую для генерации когерентного излучения, и осуществить непрерывный режим излучения при комнатной температуре, который не удастся реализовать в лазерах с *p-n*-переходом. В частности лазеры на основе гетеропары  $\text{InP}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$  перспективны для применения в волоконно-оптических линиях связи, поскольку спектральный диапазон их излучения соответствует минимальным оптическим потерям в кварцевом волокне, имеют возможность внутренней модуляции излучения путём изменения управляющего напряжения и совместимы с интегральными микросхемами по рабочим параметрам.

### 3.9 Применение халькогенидов и оксидов

Халькогены (от греч. *halkos* – медь, *genes* – рождающий, т. е. порождающие медные руды) – это общее название серы S, селена Se и теллура Te. Наибольшее применение в электротехнике и электронике нашли халькогениды цинка, кадмия, ртути и свинца, ширина запрещенной зоны и подвижность электронов в которых приведены в таблице 3.4. Широкое применение имеют также оксиды меди и цинка, халькогенидные и оксидные полупроводниковые стёкла.

Таблица 3.4 – Характеристики халькогенидов

Соединяемые элементы	Сера S	Селен Se	Теллур Te
	Ширина запрещенной зоны, эВ / подвижность электронов, м <sup>2</sup> /(В·с)		
Цинк Zn	3,67(3,74) / 0,014	2,73 / 0,026	2,23 / 0,053
Кадмий Cd	2,53 / 0,034	1,85 / 0,072	1,51 / 0,12
Ртуть Hg	1,78 / 0,07	0,12 / 2,0	0,08 / 2,5
Свинец Pb	0,39 / 0,06	0,27 / 0,12	0,32 / 0,18

Сульфид цинка ZnS превосходит другие материалы по внутреннему квантовому выходу и является основой для многих люминофоров. Сульфид кадмия CdS используют для изготовления фоторезисторов, обладающих высокой чувствительностью в видимой

области спектра; для этих же целей используют плёнки и порошки селенида кадмия CdSe.

Узкозонные твёрдые растворы теллуридов кадмия и ртути состава  $Cd_xHg_{1-x}Te$  используют в приёмниках далёкого инфракрасного излучения. Их спектр чувствительности перекрывает «окно прозрачности» атмосферы 8–14 мкм.

Плёнки из селенида HgSe и теллурида HgTe ртути, благодаря высокой подвижности электронов, применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла.

Узкозонные халькогениды свинца – сульфид PbS, селенид PbSe и теллурид PbTe – применяют в качестве детекторов инфракрасного излучения. При низких температурах на их основе изготавливают лазеры инжекционного типа. Кроме того, из твёрдых растворов халькогенидов свинца изготавливают отрицательные ветви элементов полупроводниковых термоэлектрических генераторов.

В твёрдых растворах теллуридов свинца PbTe и олова SnTe при определённом соотношении компонентов ширина запрещённой зоны может быть равна нулю. Эти полупроводниковые соединения можно использовать в спектральном диапазоне до 30 мкм, что соответствует максимальной длине волны излучения полупроводниковых лазеров.

Гемииоксид меди  $Cu_2O$  – узкозонный (0,34 эВ) полупроводник p-типа, из него делали первые полупроводниковые выпрямители (купруновые, купроксные) и фотоэлементы.

На основе широкозонного оксида цинка ZnO (3,2 эВ) изготавливают специальные керамические резисторы с нелинейным сопротивлением, которые применяют в ограничителях перенапряжений, используемых на линиях электропередачи напряжением от 3 до 750 кВ.

Халькогенидные стёкла получают путем сплавления халькогенов (S, Se, Te) с элементами 13, 14, 15 групп Периодической системы элементов Менделеева. Халькогенидные стеклообразные полупроводники получают в основном либо охлаждением расплава, либо испарением в вакууме. Типичные представители – сульфид и селенид мышьяка. К ним относятся также двух- и многокомпонентные стеклообразные сплавы халькогенидов (сульфидов, селенидов и теллуридов) различных металлов, например, Ge+S, Ge+Se, As+S, As+Se, Ge+S+P, Ge+As+Se, As+S+Se, As+Ge+Se+Te, As+Sb+S+Se, Ge+S+Se, Ge+Pb+S. Оксидные кислородсодержащие стекла получают сплавлением оксидов

металлов, имеющих переменную валентность, например,  $V_2O_5+P_2O_5+ZnO$ .

Аморфные и стеклообразные полупроводниковые материалы используют в электрофотографии, системах записи информации, оптическом приборостроении и т. д.

### 3.10 Органические полупроводники

Органические полупроводники существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков и пленок. Они содержат в своей структуре ароматические углеродные кольца с двойными связями. Именно здесь образуются носители заряда – свободные электроны и дырки. Процесс проводимости органических полупроводников определяется движением носителей заряда внутри молекулы вещества и их переходами от молекулы к молекуле.

Органические полупроводники находят применение в качестве светочувствительных материалов для записи информации, а также при изготовлении различного рода датчиков. Однако наибольшее применение они нашли при изготовлении органических светоизлучающих диодов *OLED* (англ. *Organic Light-Emitting Diode*). При производстве *OLED*-дисплеев используют полимеры, которые испускают яркий свет с КПД 25–30 %.

Органические полупроводники обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкими кристаллами: не требуют подсветки; позволяют смотреть на изображение под любым углом; отличаются более качественной цветопередачей и высоким контрастом; имеют низкое энергопотребление и меньший вес; позволяют создавать гибкие экраны. Фосфоресцирующие *OLED* (*PHOLED*) используют принцип электрофосфоресценции, чтобы преобразовать до 100 % электрической энергии в свет. Их применяют с целью освещения. Прозрачные (*Transparent*) дисплеи *TOLED* на 70 % прозрачны в выключенном состоянии; их можно крепить прямо на лобовое стекло автомобиля, самолёта, на витрины магазинов или устанавливать в шлемы виртуальной реальности.

### 3.11 Магнитные полупроводниковые материалы

В магнитных полупроводниках процессы генерации носителей зарядов и прохождения электрического тока зависят от направления

и значения индукции магнитного поля. В магнитоэлектронных приборах используют проявления магниторезистивного эффекта и эффекта Холла (см. [подразд. 3.1](#)) в собственном магнитном поле полупроводника. В магнитооптоэлектронике используют зависимость процесса возбуждения валентных электронов от направления спинов поглощаемых фотонов, что проявляется в виде зависимости ширины запретной зоны полупроводника от направления поляризации света. Если направление спинового момента фотона совпадает с направлением намагниченности полупроводника, то поглотивший его валентный электрон легче переходит в свободную зону, т. е. ширина запретной зоны становится меньше. Наоборот, если спин фотона направлен навстречу магнитному полю полупроводника, то для ионизации валентных электронов требуется большее значение энергии фотона, т. е. ширина запретной зоны становится больше. Среди магнитных полупроводников можно выделить три группы.

1 Магнитные полупроводниковые шпинели, применяемые в качестве кристаллов для магнитоуправляемых оптоэлектронных устройств; из них наиболее изучено соединение  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ .

2 Полупроводниковые халькогениды и оксиды редкоземельных металлов, которые в виде тонких плёнок используют в конструкции магнитоэлектронных и магнитооптоэлектронных приборов. Из них наиболее изучены свойства халькогенидов европия, монооксида европия  $\text{EuO}$  и оксида европия-самария  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}$ .

3 Обычные полупроводниковые соединения, в которые, с целью придания им магнитных свойств, добавлены атомы магнитных или переходных металлов. Здесь наиболее разработана технология примеси марганца  $\text{Mn}$  к арсенидам индия  $\text{InAs}$  и галлия  $\text{GaAs}$ . Для образования связей с атомами других металлов атомы марганца достают электроны с внутренней недостроенной оболочки, и таким образом становятся магнитными.

Нанотехнология обеспечивает возможность магнитного управления процессами, происходящими в наноэлектронных приборах, на уровне спинов отдельных электронов и даже атомных ядер. Наноразмерную магнитоэлектронику назвали **спинтроникой**. Развитие спинтроники стимулирует разработку новых магнитных полупроводниковых соединений. Например, добавление небольшого количества хрома  $\text{Cr}$  в оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  делает его магнитным.

Такой материал помещается сверху на обычный кремниевый полупроводник и инжектирует в него электроны с определенной ориентацией спина.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1 Какие из химических элементов, обладающих свойствами полупроводников, имеют наибольшее значение для электротехники и электроники?

2 Что такое собственные полупроводники? Для чего их применяют?

3 Что такое фоторезистивный эффект? Эффект Холла? Эффект Ганна?

4 Какие примеси являются донорами, а какие акцепторами?

5 Как проводимость примесного полупроводника зависит от температуры?

6 Какие процессы происходят на контакте *p*- и *n*-полупроводников?

7 Какие технологические операции используют для очистки германия?

8 Как изготавливают монокристаллы германия?

9 Какие технологические операции используют для очистки кремния?

10 Какие преимущества кремния обусловили его широкое применение?

11 Что такое эпитаксия? В чем особенности и преимущества эпитаксиальных технологий?

12 Для чего применяют поликристаллический и аморфный кремний?

13 Что такое графены и для чего их применяют?

14 В чём особенности карбида кремния? Как его используют?

15 Как получают и для чего используют сплавы Si+Ge и Si+Ge+C?

16 Для чего применяют полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$ ? В чём особенности их получения и применения?

17 Что такое твёрдые растворы и гетеропереходы?

18 Для чего и как используют халькогениды и оксиды?

19 Для чего и как используют органические полупроводники?

20 В чём заключаются особенности магнитных полупроводников?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 **Пасынков, В. В.** Материалы электронной техники : учеб. / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб. : Изд-во «Лань», 2001. – 368 с.
- 2 **Сорокин, В. С.** Материалы и элементы электронной техники. Т.1. Проводники, полупроводники, диэлектрики : учеб. / В. С. Сорокин, Б. Л. Антипов, Н. П. Лазарева. – 2-е изд. – СПб. : Изд-во «Лань», 2015. – 448 с.
- 3 **Богородицкий, Н. П.** Электротехнические материалы : учеб. / Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев. – 7-е изд. – Л. : Энергоиздат, 1985. – 304 с.
- 4 **Журавлёва, Л. В.** Электроматериаловедение : учеб. / Л. В. Журавлёва. – 4-е изд., перераб. и испр. – М. : Академия, 2006. – 336 с.
- 5 **Перерва, Г.И.** Электротехнические материалы / Г. И. Перерва. – Гомель : БелГУТ, 1999. – 80 с.
- 6 Справочник по электрическим материалам / под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. – Л. : Энергоиздат, 1988. – Т. 1–3.
- 7 Электротехнические и конструкционные материалы : учеб. пособие / В. Н. Бородулин [и др.] ; под ред. В. А. Филикова. – 2-е изд., стер. – М. : Академия, 2005. – 280 с.
- 8 **Герасимов, В. Г.** Электротехнический справочник : в 4 т. / В. Г. Герасимов. – 9-е изд., испр. и доп. – М. : Энергоиздат, 2007. Т. 1. Общие вопросы. Электротехнические материалы. – 440 с.
- 9 **Алиев, И. И.** Электротехнические материалы и изделия: справочник / И. И. Алиев, С. Г. Калганова. – М. : Энергоиздат, 2006. – 352 с.
- 10 Пат. на прамысловы ўзор № 4054 Рэспублікі Беларусь. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева с раскраской / Курилин С. Л. – № F20180093 ; заявл. 28.05.2018 / Нац. цэнтр інтэл. уласнасці. – 1 с. : ил.
- 11 Пат. на прамысловы ўзор № 4046 Рэспублікі Беларусь. Цветная раскраска периодической системы химических элементов с физическими свойствами / Курилин С. Л. – № F20180084 ; заявл. 04.05.2018 / Нац. цэнтр інтэл. уласнасці. – 1 с. : ил.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
II	1,008 2,20 <b>1</b> <b>H</b> водород	<i>Сущность П. (периодической) законности...: химические и физические свойства соединений, образуемых элементами, находятся в периодической зависимости от величины атомного веса элементов». Д. Менделеев</i>																4,002 4,5* <b>2</b> <b>He</b> гелий
E	6,941 0,98 <b>3</b> <b>Li</b> литий	9,012 1,57 <b>4</b> <b>Be</b> бериллий	Условные цветовые обозначения свойств и групп химических элементов:										10,811 2,04 <b>5</b> <b>B</b> бор	12,011 2,55 <b>6</b> <b>C</b> углерод	14,007 3,04 <b>7</b> <b>N</b> азот	15,999 3,44 <b>8</b> <b>O</b> кислород	18,998 3,98 <b>9</b> <b>F</b> фтор	20,180 4,4* <b>10</b> <b>Ne</b> неон
P	22,989 0,93 <b>11</b> <b>Na</b> натрий	24,305 1,31 <b>12</b> <b>Mg</b> магний**	<ul style="list-style-type: none"> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Щелочные металлы</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Лантан и лантаниды (металлы)</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> радий</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Щелочноземельные металлы</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Полуметаллы (металлоиды)</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Актиний и актиниды (металлы)</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Переходные металлы</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Другие металлы</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Радиоактивные элементы, в т.ч. -с временем полураспада менее суток</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Галогены</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> радий</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Постпереходные металлы</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> -Благородные газы</li> <li style="width: 33%;"><span style="background-color: #e6e6fa; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; margin-right: 5px;"></span> радий</li> </ul>										26,982 1,61 <b>13</b> <b>Al</b> алюминий	28,086 1,90 <b>14</b> <b>Si</b> кремний	30,974 2,19 <b>15</b> <b>P</b> фосфор	32,066 2,58 <b>16</b> <b>S</b> сера	35,453 3,16 <b>17</b> <b>Cl</b> хлор	39,948 4,3* <b>18</b> <b>Ar</b> аргон
И	39,098 0,82 <b>19</b> <b>K</b> калий	40,078 1,00 <b>20</b> <b>Ca</b> кальций	44,956 1,36 <b>21</b> <b>Sc</b> скандий	47,867 1,54 <b>22</b> <b>Ti</b> титан	50,941 1,63 <b>23</b> <b>V</b> ванадий	51,996 1,66 <b>24</b> <b>Cr</b> хром	54,938 1,55 <b>25</b> <b>Mn</b> марганец	55,845 1,83 <b>26</b> <b>Fe</b> железо	58,933 1,88 <b>27</b> <b>Co</b> кобальт	58,693 1,91 <b>28</b> <b>Ni</b> никель	63,546 1,90 <b>29</b> <b>Cu</b> медь	65,382 1,65 <b>30</b> <b>Zn</b> цинк	69,723 1,81 <b>31</b> <b>Ga</b> галлий	72,610 2,01 <b>32</b> <b>Ge</b> германий	74,922 2,18 <b>33</b> <b>As</b> мышьяк	78,960 2,55 <b>34</b> <b>Se</b> селен	79,904 2,96 <b>35</b> <b>Br</b> бром	83,798 3,00 <b>36</b> <b>Kr</b> криптон
O	85,468 0,82 <b>37</b> <b>Rb</b> рубидий	87,620 0,95 <b>38</b> <b>Sr</b> стронций	88,906 1,22 <b>39</b> <b>Y</b> иттрий	91,224 1,33 <b>40</b> <b>Zr</b> цирконий	92,906 1,6 <b>41</b> <b>Nb</b> ниобий	95,94 1,9 <b>42</b> <b>Mo</b> молибден	101,07 1,9 <b>43</b> <b>Tc</b> технеций	102,905 2,2 <b>44</b> <b>Ru</b> рутений	106,42 2,2 <b>45</b> <b>Rh</b> родий	107,868 1,6 <b>46</b> <b>Pd</b> палладий	112,411 1,65 <b>47</b> <b>Ag</b> серебро	114,818 1,78 <b>48</b> <b>Cd</b> кадмий	118,710 1,96 <b>49</b> <b>In</b> индий	118,710 2,1 <b>50</b> <b>Sn</b> олово	121,760 2,05 <b>51</b> <b>Sb</b> сурьма	127,60 2,1 <b>52</b> <b>Te</b> теллур	126,904 2,66 <b>53</b> <b>I</b> йод	131,293 2,6 <b>54</b> <b>Xe</b> ксенон
Д	132,905 0,79 <b>55</b> <b>Cs</b> цезий	137,327 0,89 <b>56</b> <b>Ba</b> барий	138,905 1,1 <b>57</b> <b>La</b> лантан	178,49 1,3 <b>72</b> <b>Hf</b> гафний	180,948 1,5 <b>73</b> <b>Ta</b> тантал	183,84 2,36 <b>74</b> <b>W</b> вольфрам	186,207 1,9 <b>75</b> <b>Re</b> рений	190,235 2,2 <b>76</b> <b>Os</b> осмий	192,217 2,2 <b>77</b> <b>Ir</b> иридий	195,078 2,28 <b>78</b> <b>Pt</b> платина	196,966 2,54 <b>79</b> <b>Au</b> золото	200,592 2,00 <b>80</b> <b>Hg</b> ртуть	204,383 1,62 <b>81</b> <b>Tl</b> таллий	207,20 1,87 <b>82</b> <b>Pb</b> свинец	208,980 2,02 <b>83</b> <b>Bi</b> висмут	208,982 2,0 <b>84</b> <b>Po</b> полоний	[210] 2,2 <b>85</b> <b>At</b> астат	[222] 2,2 <b>86</b> <b>Rn</b> радон
Ы	[223] 0,7 <b>87</b> <b>Fr</b> франций	[226] 0,9 <b>88</b> <b>Ra</b> радий	227,027 1,1 <b>89</b> <b>Ac</b> актиний	[267] 1,1 <b>104</b> <b>Rf</b> резерфордий	[270] 1,1 <b>105</b> <b>Db</b> дубний	[269] 1,1 <b>106</b> <b>Sg</b> сигборгий	[267] 1,1 <b>107</b> <b>Bh</b> борий	[269] 1,1 <b>108</b> <b>Hs</b> хассий	[278] 1,1 <b>109</b> <b>Mt</b> мейтнерий	[281] 1,1 <b>110</b> <b>Ds</b> дармштадтий	[281] 1,1 <b>111</b> <b>Rg</b> рентгений	[285] 1,1 <b>112</b> <b>Cn</b> коперниций	[286] 1,1 <b>113</b> <b>Nh</b> нихоний	[289] 1,1 <b>114</b> <b>Fl</b> флеровий	[289] 1,1 <b>115</b> <b>Mc</b> московий	[293] 1,1 <b>116</b> <b>Lv</b> ливерморий	[294] 1,1 <b>117</b> <b>Ts</b> теннессин	[294] 1,1 <b>118</b> <b>Og</b> оганесон

**Лантаниды** [2,20] - Электроотрицательность по Полингу приведена по <https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>; для He, Ne, Ar дополнена по <https://ru.wikipedia.org/wiki/Электроотрицательность>.

140,116 1,12 <b>58</b> <b>Ce</b> церий	140,908 1,13 <b>59</b> <b>Pr</b> празеодим	144,240 1,14 <b>60</b> <b>Nd</b> неодим	144,912 1,13 <b>61</b> <b>Pm</b> прометей	150,360 1,17 <b>62</b> <b>Sm</b> самарий	151,954 1,2 <b>63</b> <b>Eu</b> европий	157,250 1,2 <b>64</b> <b>Gd</b> гадолиний	158,925 1,1 <b>65</b> <b>Tb</b> тербий	162,500 1,22 <b>66</b> <b>Dy</b> диспрозий	164,930 1,23 <b>67</b> <b>Ho</b> гольмий	167,26 1,24 <b>68</b> <b>Er</b> эрбий	168,934 1,25 <b>69</b> <b>Tm</b> тулий	173,040 1,1 <b>70</b> <b>Yb</b> ytterбий	176,967 1,27 <b>71</b> <b>Lu</b> лютеций
--	--	---	---	--	---	---	--	--	--	---	--	--	--

**Актиниды** <sup>4</sup>32 - характерные и возможные степени окисления, приводятся по [https://en.wikipedia.org/wiki/\(name\)](https://en.wikipedia.org/wiki/(name)). \*\* Гидроксиды Be и Mg не являются щелочами, однако по решению ИУРАС они отнесены к щелочноземельным металлам.

232,038 1,3 <b>90</b> <b>Th</b> торий	231,036 1,5 <b>91</b> <b>Pa</b> протактиний	238,029 1,38 <b>92</b> <b>U</b> уран	237,048 1,36 <b>93</b> <b>Np</b> нептуний	244,064 1,28 <b>94</b> <b>Pu</b> плутоний	243,061 1,13 <b>95</b> <b>Am</b> америний	247,070 1,28 <b>96</b> <b>Cm</b> курий	247,070 1,3 <b>97</b> <b>Bk</b> берклий	251,080 1,3 <b>98</b> <b>Cf</b> калфорний	252,083 1,3 <b>99</b> <b>Es</b> эйнштейний	[257] 1,3 <b>100</b> <b>Fm</b> фермий	[258] 1,3 <b>101</b> <b>Md</b> менделевий	[259] 1,3 <b>102</b> <b>No</b> нобеллий	[262] 1,3 <b>103</b> <b>Lr</b> лоуренсий
---	---	--	---	---	---	--	---	---	--	---	---	---	--

Курилин С. Л.  
Патент РФ  
№ 4054

# ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

		Г		Р		У		П		П		Ы								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
II	1	<i>Сущность II. (периодической) законности...: химические и физические свойства соединений, образуемых элементами, находятся в периодической зависимости от величины атомного веса элементов». Д. Менделеев</i>																		4,002
	2	Условные цветовые обозначения физических свойств химических элементов																		
E	2	6,941 <b>3Li</b> 1 литий	9,012 <b>4Be</b> 2 бериллий											10,811 <b>5B</b> 3 2 1-1-5 бор	12,011 <b>6C</b> 4 4 0 3...-3 углерод**	14,007 <b>7N</b> 5 3 4...-2-3 азот	15,999 <b>8O</b> 2-2...-1 кислород	18,998 <b>9F</b> -1 0 фтор	20,180 <b>10Ne</b> 0 неон	
	3	22,989 <b>11Na</b> 1 натрий	24,305 <b>12Mg</b> 2 магний											26,982 <b>13Al</b> 3 2 1-1-2 алюминий	28,086 <b>14Si</b> 4 3...-3-4 кремний	30,974 <b>15P</b> 5 4 3 2 1-2-3 фосфор**	32,066 <b>16S</b> 6 4 2 5...-1-2 сера	35,453 <b>17Cl</b> -1 7 5 3 6...0 хлор	39,948 <b>18Ar</b> 0 аргон	
И	4	39,098 <b>19K</b> 1 калий	40,078 <b>20Ca</b> 2 кальций	44,956 <b>21Sc</b> 3 2 1 скандий	47,867 <b>22Ti</b> 4 3 2 1-1-2 титан	50,941 <b>23V</b> 5 4...-1-1-3 ванадий	51,996 <b>24Cr</b> 6 3 5...-1-1-2-4 хром	54,938 <b>25Mn</b> 7 4 2 6...-1-1-3 марганец	55,845 <b>26Fe</b> 3 2 7...-2-4 железо	58,933 <b>27Co</b> 3 2 7...-1-1-3 никель	58,693 <b>28Ni</b> 2 4...-2 никель	63,546 <b>29Cu</b> 2 4 3 1 0-2 медь	65,382 <b>30Zn</b> 2 1 0-2 цинк	69,723 <b>31Ga</b> 3 2 1-1-3-4-5 галлий	72,610 <b>32Ge</b> 4 3 2 1...-3-4 германий	74,922 <b>33As</b> 5 4 3 2 1-1-2-3 мышьяк	78,960 <b>34Se</b> 6 4 2 5...-1-2 селен	79,904 <b>35Br</b> -1 7 5 4 3 1 0 бром	83,798 <b>36Kr</b> 0 2 1 криптон	
	5	85,468 <b>37Rb</b> 1 рубидий	87,620 <b>38Sr</b> 2 стронций	88,906 <b>39Y</b> 3 2 1 иттрий	91,224 <b>40Zr</b> 4 3 2 1-2 цирконий	92,906 <b>41Nb</b> 5 4 3 2 1-1-3 ниобий	95,94 <b>42Mo</b> 6 4 5...-1-1-2-4 молибден	[98] <b>43Tc</b> 7 4 6...-1-1-3 технеций	101,07 <b>44Ru</b> 0 8...-1-2-4 рутений	102,905 <b>45Rh</b> 0 5...-1-1-3 родий	106,42 <b>46Pd</b> 0 4 3 2 1 палладий	107,868 <b>47Ag</b> 1 3 2 0-1-2 серебро	112,411 <b>48Cd</b> 2 1-2 кадмий	114,818 <b>49In</b> 3 2 1 1-1-2-5 индий	118,710 <b>50Sn</b> 4 3 2 1-1-2-3-4 олово**	121,760 <b>51Sb</b> 5 4 3 2 1-1-2-3 сурьма	127,60 <b>52Te</b> 6 4 2 5...-1-2 теллур	126,904 <b>53I</b> -1 7 5 4 3 1 0 йод**	131,293 <b>54Xe</b> 0 8 6 4 2 1 ксенон	
Д	6	132,905 <b>55Cs</b> 1 цезий	137,327 <b>56Ba</b> 2 барий	138,905 <b>57La</b> 3 2 1 лантан	178,49 <b>72Hf</b> 4 3 2 1-2 гафний	180,948 <b>73Ta</b> 5 4 3 2 1-1-3 тантал	183,84 <b>74W</b> 6 4 5...-2-4 вольфрам	186,207 <b>75Re</b> 4 7...-1-3 рений	190,235 <b>76Os</b> 0 4 8...-2-4 осмий	192,217 <b>77Ir</b> 0 4 3 9...-1-3 иридий	195,078 <b>78Pt</b> 0 4 2 6...-2 платина	196,966 <b>79Au</b> 0 3 1 5 2-1-2-3 золото	200,592 <b>80Hg</b> 2 1 0-2 ртуть	204,383 <b>81Tl</b> 3 2 1 1-1-2-5 таллий	207,20 <b>82Pb</b> 4 2 3...-2-4 свинец	208,980 <b>83Bi</b> 3 5...-1-1-2-3 висмут	208,982 <b>84Po</b> 4 2 6 5-2 полоний	[210] <b>85At</b> -1 1 7 5 3 астат	[222] <b>86Rn</b> 0 8 6 4 2 1 радон	
	7	[223] <b>87Fr</b> 1 франций	[226] <b>88Ra</b> 2 радий	227,027 <b>89Ac</b> 3 2 актиний	[267] <b>104Rf</b> резерфордий	[270] <b>105Db</b> дубний	[269] <b>106Sg</b> сиборгий	[267] <b>107Bh</b> борий	[269] <b>108Hs</b> хассий	[278] <b>109Mt</b> мейтнерий	[281] <b>110Ds</b> дармштадтий	[281] <b>111Rg</b> рентгений	[285] <b>112Cn</b> коперниций	[286] <b>113Nh</b> нихоний	[289] <b>114Fl</b> флеровий	[289] <b>115Mc</b> московский	[293] <b>116Lv</b> ливнерморий	[294] <b>117Ts</b> теннесси	[294] <b>118Og</b> оганесон	
Ы		Лантаниды <span style="float: right;">Условная граница МЕТАЛЛЫ - НЕМЕТАЛЛЫ</span>																		
		4 3 2 - характерные и возможные степени окисления. Приводятся по <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/(name)">https://en.wikipedia.org/wiki/(name)</a> .																		
	140,116 <b>58Ce</b> 4 3 2 1 церий	140,908 <b>59Pr</b> 3 5 4 2 празеодим	144,240 <b>60Nd</b> 3 4 2 неодим	144,912 <b>61Pm</b> 3 2 прометий	150,360 <b>62Sm</b> 3 4 2 1 самарий	151,954 <b>63Eu</b> 3 2 1 европий	157,250 <b>64Gd</b> 3 2 1 гадолиний	158,925 <b>65Tb</b> 3 4 2 1 тербий	162,500 <b>66Dy</b> 3 4 2 1 диспрозий	164,930 <b>67Ho</b> 3 2 1 гольмий	167,26 <b>68Er</b> 3 2 эрбий	168,934 <b>69Tm</b> 3 2 тулий	173,040 <b>70Yb</b> 3 2 1 иттербий	176,967 <b>71Lu</b> 3 2 1 лютеций						
	Актиниды <span style="float: right;">* Только элементы с температурой перехода в сверхпроводники выше 4,2 К (температура кипения гелия); кремний в тонких плёнках.</span>																			
	** Альфа-олово и чёрный фосфор - полупроводники; уголь, графит - проводники, алмаз - диэлектрик; йод испаряется без плавления.																			
	232,038 <b>90Th</b> 4 3 2 1 торий	231,036 <b>91Pa</b> 5 4 3 2 протактиний	238,029 <b>92U</b> 6 5...1 уран	237,048 <b>93Np</b> 5 7...2 нептуний	244,064 <b>94Pu</b> 4 8...1 плутоний	243,061 <b>95Am</b> 3 8...2 амерций	247,070 <b>96Cm</b> 3 6 4 2 курий	247,070 <b>97Bk</b> 3 4 2 берклий	251,080 <b>98Cf</b> 3 4 2 1 кальфорний	252,083 <b>99Es</b> 3 4 2 эйнштейний	[257] <b>100Fm</b> 3 2 фермий	[258] <b>101Md</b> 3 2 менделеевий	[259] <b>102No</b> 2 3 нобелий	[262] <b>103Lr</b> 3 лоуренсий						

Курилин С. Л.  
Патент РФ  
№ 4046